ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-[illegible], [illegible], BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-[illegible], [illegible] A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, [illegible], [illegible]-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-[illegible], [illegible]-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, V. [illegible], [illegible], FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-[illegible], [illegible]-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-[illegible], [illegible]-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, V. HALBAN-FRANKFURT A. M., [illegible], HERZFELD-BALTIMORE, V. HEVESY-[illegible], [illegible], HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-[illegible], [illegible], LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-[illegible], LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, [illegible], MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, [illegible], POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, [illegible], SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, [illegible], STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, [illegible], WALDEN-ROSTOCK, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, [illegible], WETTLER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

148. BAND, 4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG [illegible] VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Inhalt.

Seite

A. Magnus und *A. Müller*, Über die Adsorption von Chlor an Kieselgel. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 30) 241

E. Berl und *K. Winnacker*, Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. IV. Über die Autoxydation von Benzaldehyd. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 30) 261

Kurt Peters und *Hans Küster*, Über die Einstellung des Wassergasgleichgewichts unter dem Einfluss elektrischer Durchladungen bei vermindertem Druck. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 30) 284

Erik Larsson, Die Löslichkeit von Säuren und Salzlösungen. III. Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient ihrer Molekülle in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 30) 304

Bücherschau.

Arthur Haas, Einführung in die theoretische Physik, mit besonderer Berücksichtigung ihrer modernen Probleme 315

C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen 316

C. Doelter und H. Leitmeyer, Handbuch der Mineralchemie. Band IV, Lieferung IV (Bogen 11—20) 316

E. Ruedy, Bandenspektren auf experimenteller Grundlage. Sammlung Vieweg, Heft 101/102 . . . 319

Franz Hemmelmayr, Chemische Technologie für Maschineningenieure und verwandte Berufe . . . 319

Franz Hemmelmayr, Chemische Technologie für Bauingenieure und verwandte Berufe 320

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Helmut Müller, Die Emaniermethode als Mittel zur Untersuchung oberflächenarmer Salze. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 6. 30.)

J. R. Katz und *J. C. Derksen*, Abhandlungen zur Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel als Quellungsmittel. IV. Säureamide und Ester als Gelatiniermittel. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 5. 30.)

Albert Wassermann, Grenzpotential und Reaktionen an Oberflächen. I. Die Reduktion von Permanganat durch Kohle. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 6. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratissparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Vorlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Über die Adsorption von Chlor an Kieselgel.

Von

A. Magnus und A. Müller.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 30.)

Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Chlor an Kieselgel wurde eine Apparatur verwandt, die ohne Hähne und ohne Quecksilber etwa die gleiche Messgenauigkeit wie mit den bisher üblichen Methoden ergab. Mit dieser Apparatur wurden drei Isothermen aufgenommen.

Problemstellung.

In einer Reihe experimenteller Untersuchungen[1]) über die Adsorption von Gasen an Kohle und Kieselgel konnte gezeigt werden, dass die von LORENZ und LANDE[2]) begründete und dann weiter entwickelte Adsorptionstheorie[3]) den Beobachtungen sowohl qualitativ wie quantitativ weitgehend gerecht wird. Eine mit der Theorie gut übereinstimmende Rechnung konnte bisher für die Adsorption von Kohlendioxyd an gut gereinigter Holzkohle durchgeführt werden, wobei angenommen wurde, dass die Gasmoleküle an der Kohleoberfläche zu Dipolen deformiert und nach den Gesetzen der elektrischen Bilder von LORD KELVIN durch elektrostatische Kräfte festgehalten werden. Vermöge ihrer Wärmeenergie schwingen diese induzierten Dipole mit einer der Temperatur proportionalen Amplitude senkrecht zur adsorbierenden Fläche; parallel zu ihr sind sie dagegen frei beweglich, so dass die adsorbierte Phase als zweidimensionales Gas angesehen werden kann. Im Gebiet sehr kleiner Flächenbesetzung, wo eine gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Molekeln verschwindend klein ist $\left(\left(\frac{A}{p}\right)_0 = \text{const}\right)$, lässt sich aus zwei Isothermen für eine mittlere Temperatur nach CLAUSIUS-CLAPEYRON die in diesem Gebiet konstante Adsorptionswärme Q_0 leicht berechnen. Die Temperaturabhängigkeit derselben liefert neben einer für das System charakteristischen Konstanten C_0 den Exponenten μ, mit dem der mittlere Ab-

[1]) A. MAGNUS und L. CAHN, Z. anorg. Ch. **155**, 205. 1926. A. MAGNUS, E. SAUTER und H. KRATZ, Z. anorg. Ch. **174**, 142. 1928. A. MAGNUS und R. KIEFFER, Z. anorg. Ch. **179**, 215. 1929. A. MAGNUS und H. KRATZ, Z. anorg. Ch. **184**, 241. 1929. [2]) R. LORENZ u. A. LANDÉ, Z. anorg. Ch. **125**, 45. 1922. [3]) A. MAGNUS, Z. anorg. Ch. **158**, 67. 1926. A. MAGNUS, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 401. 1929.

stand zwischen der Mitte des induzierten Dipols und der adsorbierenden Fläche der Theorie nach zu versehen ist, um die Abhängigkeit des Adsorptionspotentials von diesem Abstand zu erhalten. Weiterhin lässt sich für die adsorbierte Phase eine der VAN DER WAALSschen analog gebaute Zustandsgleichung aufstellen, die es gestattet, mit den aus einer Isotherme ermittelten Konstanten, der Abstossungskonstanten α und der Flächenkorrektur β, eine ganze Isothermenschar befriedigend darzustellen. Jede der so dargestellten Isothermen ist lediglich durch ihre Anfangsneigung, also durch $\left(\frac{A}{p}\right)_{0,T} = \text{const}$ charakterisiert.

Nun lag es nahe, die Adsorptionserscheinungen an einem Gas zu verfolgen, das als solches wie auch Kohlendioxyd (was lange Zeit umstritten war) einerseits bestimmt kein Dipolgas ist, andererseits aber wegen seiner offenbar grossen Deformierbarkeit verhältnismässig stark adsorbiert wird. Zur Untersuchung gelangte demgemäss die Adsorption von Chlor an Silicagel. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, nach der mit ziemlich grosser Genauigkeit die Adsorptionsisothermen von Drucken unter 1 mm *Hg* bis zu Atmosphärendruck hinauf bestimmt werden können. Silicagel wurde deshalb gewählt, weil bei Kohle eine unmittelbare chemische Reaktion mit dem Chlor immerhin denkbar wäre[1]).

Apparatur und Methode.

Von vornherein war klar, dass die Apparaturen, mit denen sonst die Adsorptionsversuche ausgeführt werden, für Chlor als Adsorbens unbrauchbar sind; denn dieses greift das Quecksilber in den Manometern sofort an und verwandelt das Hahnfett nach kurzer Zeit in eine harte Masse. Wohl sind Möglichkeiten vorhanden, diesen Übelständen aus dem Wege zu gehen, doch sind diese mehr oder weniger Notbehelfe, die eine exakte Durchführung der Messungen sehr in Frage stellen. Demgemäss wurde nach einigen orientierenden Versuchen eine Apparatur ohne Hähne und Schliffe und ohne Quecksilbermanometer aufgebaut, die — wenn auch etwas umständlich — zum gewünschten Ziele führte. Die Apparatur (Fig. 1) bestand aus drei bis zu Marken genau ausgewogenen Ballons B_1, B_2 und B_3 aus gewöhnlichem Glas

[1]) Nach den Ergebnissen der nach Beginn dieser Arbeit erschienenen Dissertation von H. LUX (Karlsruhe 1923) dürfte die Untersuchung auch an Kohle durchführbar sein.

von etwa $2^1/_2$ Liter Inhalt, die untereinander und mit dem Adsorptionsgefäss aus Jenaer Geräteglas durch Glasröhren verbunden waren. Bei α war die Apparatur an die Quecksilberdiffusionspumpe angeschmolzen, bei ε war ein Glasrohr Cl_2 angesetzt, das eine starkwandige Ampulle mit flüssigem Chlor enthielt. Vor dem Einbringen und Anblasen war sie an der verengten Stelle angeritzt, genau gewogen und

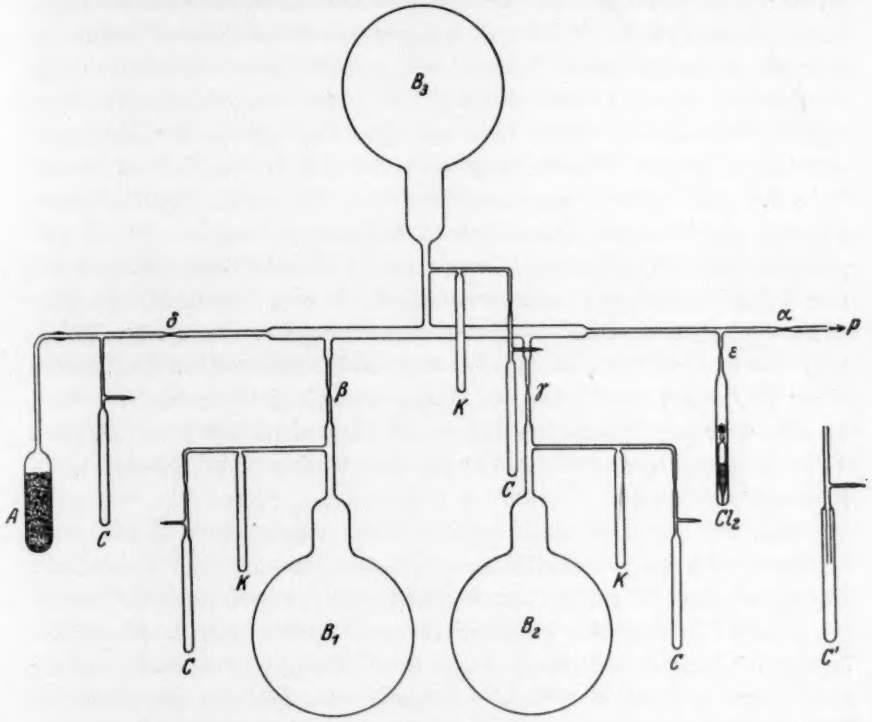


Fig. 1.

mit einem entsprechend dimensionierten Eisenring versehen worden. Die Ballons sowie das Adsorptionsgefäss trugen an seitlichen Ansätzen je ein Kondensationsrohr C, die ersten ausserdem noch Kontrollröhren K.

Das Adsorbens war Silicagel, das nach einem Verfahren hergestellt war, wie es bereits bei A. Magnus und R. Kieffer (loc. cit.) kurz beschrieben ist. Das aus Wasserglas mit Salzsäure ausgefällte und teilweise entwässerte Gel wurde in Wasser gebracht, wobei es in kleine Stücke zerfiel, mehrere Male mit heissem Königswasser und schliess-

lich etwa 15mal mit kochend heissem destilliertem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen. Das auf diese Art gereinigte Gel enthielt, nachdem es im Rundkolben auf dem Wasserbad und unter vermindertem Druck getrocknet war, etwa 16% Wasser. Zur weiteren Reinigung und Entwässerung wurde es in ein Glasrohr aus Jenaer Glas gefüllt, in Eis liegend mit Chlor gesättigt und bei etwa 300° C wieder entgast, indem mit der Wasserstrahlpumpe trockene Luft hindurchgesaugt wurde. Nach mehrmaliger Anwendung dieses Verfahrens war das vorher gelbliche Silicagel rein weiss; ausserdem konnte dabei beobachtet werden, dass, ähnlich wie auch Ammoniak, das Chlor wasserverdrängend wirkt; denn aus dem Gel führte der Luftstrom erhebliche Mengen Wasserdampf mit, der sich in den Röhren ausserhalb des elektrischen Ofens kondensierte. Die endgültige Entwässerung wurde in einem Quarzkolben 50 Stunden lang bei 600° C ausgeführt; das Abpumpen der Gase erfolgte in den ersten Stunden mit der Diffusionspumpe, dann mit Aktivkohle und flüssiger Luft. Der Wassergehalt des auf diese Weise zum Versuch vorbereiteten Silicagels betrug 1·63%, was durch 160 Stunden währendes Entwässern einer Probe bei 900° bis 1050° C aus dem Gewichtsverlust ermittelt wurde. Für die Messungen bis zu Gleichgewichtsdrucken von etwa 100 mm *Hg* wurden 12·66 g, für die darüberliegenden Drucke 5·58 g Silicagel verwendet.

Das für die Versuche benutzte Chlor wurde einer Bombe entnommen und durch Destillation möglichst gereinigt. Es wurde, mit Phosphorpentoxyd getrocknet, in einem mit Äther-Kohlensäureschnee gekühlten Vorratsgefäss kondensiert und von hier aus in die evakuierten Ampullen destilliert; nach ihrer Füllung wurden sie abgeschmolzen. Da aus der Bombe zunächst ein Teil des Chlors in die Luft abgeblasen wurde und etwaige schwerer flüchtige Verunreinigungen in der Bombe zurückbleiben, konnte das Material als hinreichend rein angesehen und verwendet werden.

Die konstanten Temperaturen, die zur Aufnahme der einzelnen Isothermenpunkte erforderlich waren, wurden mittels eines Thermostaten erzeugt. Er bestand aus einem 1-Liter-DEWAR-Gefäss (Thermosflasche), in dem ein Rührer für gute Durchmischung des (destillierten) Wassers sorgte. Die Badtemperatur wurde konstant gehalten durch einen Regulator, der etwa 200 g Quecksilber enthielt und der über ein Relais eine in das Gefäss tauchende Platinheizwicklung ein- und ausschaltete. Die Temperaturkonstanz war derart, dass an einem

$^1/_{10}$°-Thermometer mit der Lupe keinerlei Schwankungen beobachtbar waren. Für die 0°-Punkte kam gut zerkleinertes Eis mit Eiswasser, welches sich ebenfalls in einem DEWAR-Gefäss befand, zur Anwendung.

Für jeden Versuch war die Apparatur, wie sie eben beschrieben und skizziert worden ist, aus den einzelnen Teilen mit dem Gebläse zusammenzusetzen. Um den Versuch in Gang zu bringen, wurde die Apparatur mit der Diffusionspumpe, kombiniert mit einer Ölluftpumpe, evakuiert unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Quecksilberfalle. Zu gleicher Zeit wurde das Adsorptionsgefäss im elektrischen Ofen auf etwa 380° C erhitzt und dann der Vorschaltwiderstand so einreguliert, dass die Temperatur langsam auf 330° bis 340° C sank. Nach $2^1/_2$- bis 3stündigem Abpumpen war der Druck auf Bruchteile eines tausendstel Millimeters gesunken. Der Ofen und die Dampfstrahlpumpe wurden abgestellt und die letzten Gasreste, die das Silicagel möglicherweise noch abgeben konnte, mit flüssiger Luft und Aktivkohle aus der Apparatur entfernt, so dass nach 1 Stunde am MACLEOD-Manometer der Druck nicht mehr abgelesen werden konnte. Die eigentliche Adsorptionsapparatur wurde nun bei α mit einer Stichflamme vom Pumpenaggregat abgeschmolzen und die Chlorampulle geöffnet, indem mit einem starken Elektromagneten die mit dem Eisenring versehene Spitze durch einen kurzen Stromstoss an der eingeritzten Verengung abgerissen wurde. Da das verwendete Chlor vollständig trocken war, griff es das Eisen während des Versuchs nicht an. Das Adsorptionsgefäss wurde mit Eis umgeben und zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts entweder über Nacht oder mindestens $3^1/_2$ Stunden lang sich selbst überlassen. Hierauf wurde durch Abschmelzen des Ballons B_1 die nach Einstellung des Gleichgewichts darin enthaltene Menge Chlor zur Ermittlung des Gleichgewichtsdruckes von der übrigen Apparatur abgetrennt. In gleicher Weise wurde mit den Ballons B_2 und B_3 verfahren, nachdem das Eisbad durch den Thermostaten ersetzt worden war. Für die Einstellung der Gleichgewichte bei 20° und 40° C konnten $3^1/_2$ bis 2 Stunden als hinreichend angesehen werden; denn Variationen dieses Zeitraums hatten keinerlei Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtspunktes.

Um nun das in den einzelnen Ballons befindliche sehr verdünnte Chlor in eine zur Wägung geeignete Form zu bringen, wurden die Kondensationsröhren über Nacht in flüssige Luft gebracht; das Adsorptionsgefäss wurde ausserdem im elektrischen Ofen auf etwa 200° C

geheizt. Das Chlor kondensierte sich hierbei zu einer hellgelben kristallinen Masse und konnte, nachdem die Röhren an den Verengungen abgeschmolzen waren, durch Differenzwägung unter Berücksichtigung des jeweils herrschenden Luftaustriebes auf diese Weise leicht bestimmt werden. An den Kontrollröhren *K* war die fortschreitende Kondensation durch Einbringen in flüssige Luft zu beobachten. Kondensationsröhren von der Gestalt *C'* haben gegenüber den einfacheren *C* den Vorzug, dass sich das Chlor in ihnen etwas rascher quantitativ kondensiert; jedoch muss bei diesen der Spiegel der flüssigen Luft immer dicht oberhalb der Mündung des inneren Rohres gehalten werden. Chlor hat nach Messungen von Henglein, v. Rosenberg und Muchlinski[1]) bei 119·3° abs. einen Dampfdruck von 0·0015 mm *Hg*. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist er praktisch gleich Null. Dementsprechend ist es möglich, das Chlor durch diese Kondensationsmethode quantitativ zu bestimmen, vorausgesetzt, dass dem Chlor keinerlei permanente Gase, wie Luft, beigemengt sind; denn in diesem Falle wird durch die Kühlung nur solange das Luft-Chlorgemisch angesaugt und daraus das Chlor kondensiert, bis der Druck der im Kondensationsrohr zurückbleibenden Luft gleich dem des Chlor-Luftgemisches im Ballon ist. Es bildet sich also ein Luftpolster im Kondensationsrohr und in den engen Verbindungsröhren aus und eine weitere Kondensation kann nur noch durch Diffusion — nicht durch Strömung — stattfinden, was naturgemäss eine recht lange Zeit erfordern würde. Abgesehen davon wäre aus gleichen Gründen ein richtiges Gleichgewicht mit einem solchen Gasgemisch nach dieser statischen Messmethode nicht zu erhalten.

Die Genauigkeit, mit der diese Methode das Chlor zu bestimmen gestattet, ist mindestens ebenso gross wie irgendeine chemische Bestimmungsmethode. Das Verfahren hat den Vorteil der Einfachheit und Zuverlässigkeit und ist ebenso gut für grössere wie für kleinere Chlormengen anwendbar; nur wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, nämlich um Einwaagen in der Ampulle unter 40 mg, machen sich die Ungenauigkeiten bei den zehn Wägungen und fünf Volumenbestimmungen, die ein Versuch erfordert, prozentual bemerkbar. Im allgemeinen waren die Abweichungen zwischen eingewogenem und wiedergefundenem Chlor bei gut gelungenen Versuchen unter 0·6 mg,

[1]) Rosenberg und Muchlinski in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

oft nur 0·1 oder 0·2 mg; prozentual ausgedrückt je nach den Einwaagen einige Hundertstel bis einige Zehntel Prozente. Diese gute Übereinstimmung erlaubte auch, eine fehlgegangene Einzelbestimmung durch den aus der Differenz berechneten Wert zu ersetzen.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass bei den orientierenden Experimenten versucht wurde, das Chlor durch Titration zu bestimmen. Einerseits wurde aus dem schwach angeheizten Adsorptionsgefäss mittels eines trockenen Luftstroms das Chlor weggeführt und durch ein Kugelrohr, das mit einer gemessenen Menge eingestellter (etwa $^1/_{10}$ norm.) Kaliumarsenitlösung beschickt war, gesaugt; andererseits wurden die Enden der Ansatzröhren an den Ballons unter einer gemessenen Menge Arsenitlösung geöffnet, so dass der äussere Luftdruck diese in den Ballon drückte. Nach längerem Stehen und öfterem Umschwenken wurde mit eingestellter Jod-Jodkalilösung unter Verwendung von Stärke als Indicator zurücktitriert. Abgesehen davon, dass hierbei die Ballons immer feucht wurden und nach stundenlangem Pumpen ein Vakuum von nur 0·005 mm *Hg* erzielt werden konnte; dass ferner das Zubereiten grosser Mengen der ziemlich teueren Masslösungen sehr unbequem war, und dass je nach der Grösse der Einwaagen oft ganz erhebliche Mengen der Lösungen zu verarbeiten waren, konnte bei keinem Versuch eine Übereinstimmung zwischen eingewogenem und titriertem Chlor gefunden werden. Die Ursachen dafür wurden weiter nicht verfolgt, sondern lieber gleich die Kondensationsmethode ausgearbeitet.

Die Apparatur, wie sie eben beschrieben worden ist, diente zur Messung der Gleichgewichtsdrucke von etwa 5 bis 100 mm *Hg*. Für die kleineren Drucke wurden die starkwandigen Kondensationsröhren, deren jede 15 bis 20 g wog, durch dünnwandige und engere Röhren ersetzt und die Wägungen auf der Mikrowaage ausgeführt. Ferner waren auch die Chloreinwaagen in kleinere Ampullen eingeschmolzen. Für die Drucke über 100 mm *Hg* wären die Chlormengen in den $2^1/_2$-Liter-Ballons unbequem gross gewesen. Daher wurde für die Drucke von etwa 100 bis 700 mm *Hg* eine ähnliche Apparatur gebaut mit sechs 50 bis 70 cm^3 fassenden Ballons und nur mit der halben Menge Adsorbens. Dementsprechend konnten auch kleinere Kondensationsröhren für die Wägung auf der Mikrowaage verwendet werden, und da die Kondensation über Nacht einwandfrei möglich war, konnte ausserdem auf das Anbringen der Kontrollröhren verzichtet werden. Die Volumenkorrekturen für die Verbindungsröhren, die immer wieder

abzuschmelzen und zusammenzublasen waren, wurde mit einer Mikrobürette mit Quecksilber bis zu den bestimmten Marken genau ausgemessen. Für die Apparatur mit den grossen Ballons genügte es dagegen, diese Korrektur durch einfaches Ausmessen der Röhren mit dem Massstab zu ermitteln. Selbstverständlich wurde das Volumen der die Chlorampulle enthaltenen Glasröhre auch in Rechnung gesetzt.

Resultate und deren Berechnung.

Bezüglich der Einzelbestimmungen zerfiel jeder Versuch in drei, bei den Versuchen mit sechs Ballons in sechs Teile, und für jeden Teil war gemäss den drei Adsorptionstemperaturen der Gleichgewichtsdruck p, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber und die adsorbierte Menge, ausgedrückt in Mikromolen pro Gramm Silicagel zu berechnen. Der Druck ergab sich nach der allgemeinen Gasgleichung aus der im Ballon enthaltenen Chlormenge aus dessen Volumen und aus der während der Gleichgewichtseinstellung herrschenden Zimmertemperatur, und zwar für die grossen Verdünnungen exakt, für die höheren Konzentrationen wenigstens angenähert. Die adsorbierte Menge A wurde als die Differenz zwischen der in der Apparatur jeweils vorhandenen gesamten und der als Gas vorhandenen Chlormenge, geteilt durch die Masse des Silicagels, gefunden. Für dieses letzte war eine Dichte von 2·2 angenommen und sein Volumen vom Volumen des Adsorptionsgefässes abgezogen worden; auch wurde eine durch die Differenz zwischen Zimmer- und Badtemperatur bedingte Korrektur als Volumenkorrektur am Adsorptionsgefäss in Rechnung gesetzt.

Da das Chlor bei grösseren Konzentrationen nicht als ideales Gas betrachtet werden darf, waren die höheren Drucke — wie schon erwähnt — nur angenähert richtig und dienten lediglich dazu, die gegenseitige Lage der Gleichgewichtspunkte während der Messungen zu verfolgen. Um nun die wahren Drucke aus den gewogenen Chlormengen möglichst genau zu erhalten, wurde die Gasgleichung für das Chlor in der Form:

$$p = R \cdot \frac{273{\cdot}2}{T_{o,p}} \cdot T_p \cdot \frac{g}{M_p \cdot v}$$

verwendet und hierbei an Stelle des idealen Eisschmelzpunktes (273·2° abs.) ein vom Druck abhängiger Nullpunkt $T_{o,p}$, und an Stelle des chemischen Molgewichts ein ebenfalls vom Druck abhängiges physikalisches Molgewicht M_p eingeführt. T_p bedeutet dann die absolute Zimmertemperatur ($t°$ C) während des Versuchs, bezogen auf

$T_{o,p}$ ($T_p = T_{o,p} + t$), g die Chlormenge, die im Ballon vorhanden war und v dessen Volumen. Entsprechend einem mittleren Ausdehnungskoeffizienten 0·00381 für $p = 725$ mm Hg ist $T_{o,p} = 262{\cdot}5$ zu setzen; für M_p ergibt sich aus dem Normallitergewicht des Chlors = 3·220 und dem Normalmolvolumen = 22·416 Liter für 0° C und 760 mm Druck der Wert 72·18. Die für die Rechnung benötigten Werte wurden entsprechend den angenäherten Drucken geradlinig zwischen den Werten 273·2 und 262·5, bzw. 70·92 und 72·18 interpoliert.

Da die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten und des physikalischen Molgewichts hierbei, um die Rechnung nicht übermässig zu komplizieren, nicht berücksichtigt wurden (sondern nur die Druckabhängigkeit), sind die so berechneten Drucke als Annäherung zweiter Ordnung zu betrachten. Für einen nach dem idealen Gasgesetz berechneten Druck von z. B. 685·8 mm wird der auf diese Weise errechnete 677·3 mm oder entsprechend statt 253·0 mm der Druck 251·9 mm gefunden. Zur besseren Veranschaulichung der Arbeitsweise möge ein beliebig herausgegriffener Versuch noch im einzelnen angegeben werden.

28. Juni 1929. Versuch 25.

Einwaage:

Gewicht der Chlorampulle Nr. 5, voll	9·6325 g
leer	7·2638 g
Volumen der entleerten Chlorampulle	9·10 — 7·26 = 1·84 cm³ [1])
Volumen des Rohres für die Ampulle	19·80 cm³ [2])
Chloreinwaage . .	2·3687 g + 2·1 mg (Auftrieb) = 2·3708 g

Entgasung:

Pumpen: 2¾ Stunden; Druck etwa	0·0006 mm
nach 10 Minuten	0·001 mm (Pumpe abgesperrt)
Temperatur des Adsorptionsgefässes	388° C → 343° C

Letzte Entgasung durch Eintauchen von Kohle in flüssige Luft: 1 Stunde; Druck etwa 0·0005 mm (Ofen abgestellt).

Gleichgewichte:

	Gleichgewichtstemperatur in °C	Zimmertemperatur beim Abschmelzen in °C	Einstellungsdauer in Stunden
Ball I	0	18·2	12
Ball II	20	21·1	2½
Ball III	40	21·35	4

NB. Nach dem Abschmelzen des Ball I wurde auch das die Chlorampulle enthaltende Rohr abgeschmolzen.

[1]) Durch Auswägen mit Wasser. [2]) Durch p—v-Messungen mit Luft.

Kondensiertes Chlor:

	Ball I	Ball II	Ball III	Ads.gefäss
Differenzwägungen	24·3551 g	26·6572 g	30·2984 g	19·1694 g
	23·7306 g	25·9622 g	29·4580 g	19·0107 g
Kondensiertes Chlor ohne Berücksichtigung des Auftriebs	0·6245 g	0·6950 g	0·8404 g	0·1587 g

Berechnung des Auftriebs:

Volumen d. Kondensationsrohres[1])	11·4 cm³	12·2 cm³	10·4 cm³	6·1 cm³
Auftrieb (1·18 mg/cm³)[2])	13·5 mg	14·4 mg	12·3 mg	7·2 mg
Chlor mit Berücksichtigung des Auftriebs	0·6380 g	0·7094 g	0·8527 g	0·1659 g

Wiedergefundenes Chlor

0·6380 g
0·7094 g
0·8527 g
0·1659 g
0·0047 g
2·3707 g

(0·0047 g Chlor enthielt das Ampullenrohr; berechnet aus dessen Volumen und dem Gleichgewichtsdruck bei 0° C)

Fehler $-0{\cdot}04‰$

Volumen des
Ball I = 2623·5 cm³
Ball II = 2579·2 cm³
Ball III = 2773·9 cm³
Adsorptionsgefässes = 39·4 cm³ (in den Thermostaten eintauchend)
12·1 cm³ (aus dem Thermostaten herausragend)

Berechnung von p und A:

$$(p_{0°}) = \frac{0{\cdot}6380}{70{\cdot}92} \cdot \frac{R \cdot 291{\cdot}4}{2623{\cdot}5} = 62{\cdot}31 \text{ mm}$$

$$(p_{20°}) = \frac{0{\cdot}7094}{70{\cdot}92} \cdot \frac{R \cdot 294{\cdot}3}{2579{\cdot}2} = 71{\cdot}16 \text{ mm}$$

$$(p_{40°}) = \frac{0{\cdot}8527}{70{\cdot}92} \cdot \frac{R \cdot 294{\cdot}5}{2773{\cdot}9} = 79{\cdot}60 \text{ mm}$$

Gleichgewichtsdrucke in erster Annäherung

$$A_{0°} = \frac{1000}{12{\cdot}66 \cdot 70{\cdot}92}\left(2{\cdot}3707 - 0{\cdot}0047 - \frac{0{\cdot}6380}{2623{\cdot}5}\left(7988{\cdot}7 + 39{\cdot}4 \cdot \frac{291{\cdot}4}{273{\cdot}2}\right)\right)$$
$$= 0{\cdot}460 \text{ Millimole/Gramm;}$$

$$A_{20°} = \frac{1000}{12{\cdot}66 \cdot 70{\cdot}92}\left(1{\cdot}7280 - \frac{0{\cdot}7094}{2579{\cdot}2}\left(5365{\cdot}2 + 39{\cdot}4 \cdot \frac{294{\cdot}3}{293{\cdot}2}\right)\right)$$
$$= 0{\cdot}269 \text{ Millimole/Gramm;}$$

$$A_{40°} = \frac{1000}{12{\cdot}66 \cdot 70{\cdot}92}\left(1{\cdot}0186 - \frac{0{\cdot}8527}{2773{\cdot}9}\left(2786{\cdot}0 + 39{\cdot}4 \cdot \frac{294{\cdot}5}{313{\cdot}2}\right)\right)$$
$$= 0{\cdot}168 \text{ Millimole/Gramm.}$$

---

[1]) Durch p—v-Messungen mit Luft. [2]) Barometer am 1. Juli 1929, 19 Uhr: 748·8 mm bei 21·5° C. Lufttemperatur während der Wägungen: 19·7° C.

Genaue Druckberechnung:

Für ($p_{0°}$) ist das phys. Molgew. 71·02 u. d. rel. Eisschmelzp. 272·30,
„ ($p_{20°}$) „ „ „ „ 71·04 „ „ „ „ 272·15,
„ ($p_{40°}$) „ „ „ „ 71·05 „ „ „ „ 272·05.

Daraus ergibt sich für die Drucke in zweiter Annäherung:

$$p_{0°} = \frac{0{\cdot}6380 \cdot (R \cdot 273{\cdot}2) \cdot 290{\cdot}5}{71{\cdot}02 \cdot 2623{\cdot}5 \cdot 272{\cdot}30} = 62{\cdot}24 \text{ mm};$$

$$p_{20°} = \frac{0{\cdot}7094 \cdot (R \cdot 273{\cdot}2) \cdot 293{\cdot}25}{71{\cdot}04 \cdot 2579{\cdot}2 \cdot 272{\cdot}15} = 71{\cdot}06 \text{ mm};$$

$$p_{40°} = \frac{0{\cdot}8527 \cdot (R \cdot 273{\cdot}2) \cdot 293{\cdot}4}{71{\cdot}05 \cdot 2773{\cdot}9 \cdot 272{\cdot}05} = 79{\cdot}48 \text{ mm}.$$

In Tabelle 1 bis 3 sind die berechneten Drucke mit den dazu gehörigen A-Werten, die in 40 Einzelversuchen ermittelt wurden, aufgeführt; ausserdem die $\left(\frac{A}{p}\right)_0$-Werte für das Gebiet des HENRYschen Gesetzes, das sich bis etwa 18 Mikromole pro Gramm Silicagel erstreckt. Das Gesamtbild der Isothermen geben die Fig. 2 und 3, die

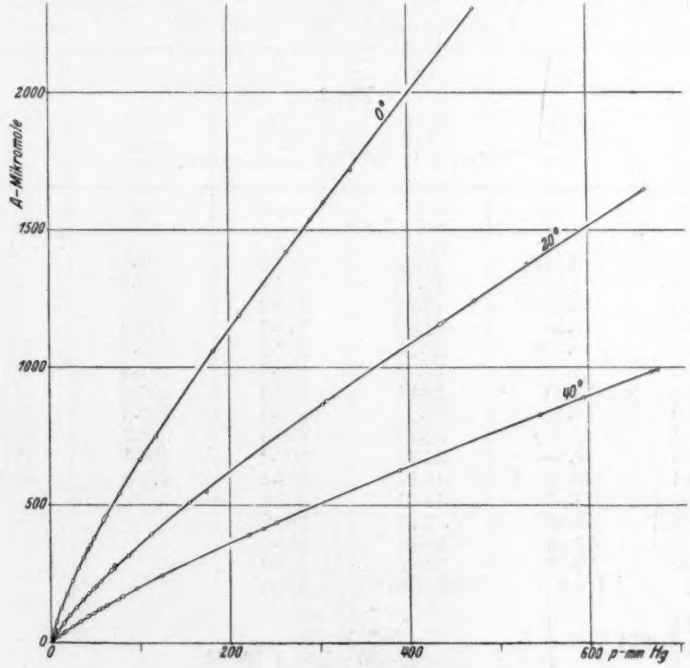


Fig. 2.

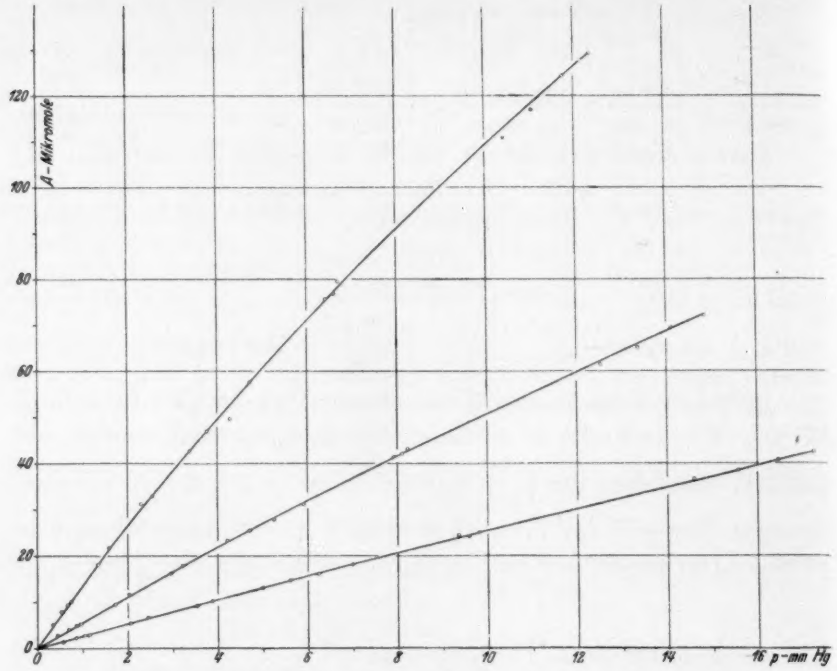


Fig. 3.

Tabelle 1. 0° C-Isotherme.

p	A	p	A	p	A
(0·340	5·187)	11·07	116·9	63·26	466·2
(0·528	7·933)	11·76	124·3	77·37	541·3
0·670	9·288*	12·37	129·2	100·4	666·4
0·746	10·10*	17·96	173·4	117·9	747·5
1·342	18·13*	23·76	216·3	182·8	1060 °)
1·596	21·70	24·70	223·8	211·5	1187
2·297	31·20	31·14	270·5	264·4	1420
2·550	32·91	32·30	278·3	291·6	1538
3·386	42·66	32·82	282·3	306·2	1600 °)
3·778	46·99	36·72	307·0	336·4	1717
4·283	49·69	41·47	337·4	474·2	2306
4·735	57·58	44·66	353·4		
6·425	75·63	48·74	380·2		
6·613	76·85	58·95	441·6		
6·705	79·52	59·97	450·0		
10·43	110·8	62·24	460·0		

$\left(\frac{A}{p}\right)_0$ aus * 13·863, 13·539, 13·507 } Mittel 13·636

Tabelle 2. 20° C-Isotherme.

p	A	p	A	p	A
(0·444	2·812)	13·37	65·04	86·88	316·5
(0·692	4·111)	14·11	69·50	112·0	393·7
0·862	4·918*	14·86	72·17	155·0	508·4
0·953	5·33*	21·16	98·56	173·9	549·2
1·719	9·52*	28·79	127·5	303·7	866·0 °)
2·032	11·66*	36·03	154·7	308·3	879·1
2·959	16·21*	37·36	159·6	434·8	1157
3·220	17·87*	37·71	163·5	436·8	1160 °)
4·212	23·28	42·25	177·6	439·6	1168
4·711	25·45	47·61	196·1	473·8	1243
5·251	27·82	51·02	205·4	663·4	1647
5·913	31·19	55·64	222·1		
7·924	41·43	66·99	258·5		
8·110	42·10	68·10	264·2		
8·229	43·10	71·06	269·0		
12·54	61·48	71·21	280·3		

$\left(\frac{A}{p}\right)_0$ aus *

5·704
5·569
5·539
5·736
5·479
5·549
} Mittel 5·600

Tabelle 3. 40° C-Isotherme.

p	A	p	A	p	A
0·562	1·414*	15·58	38·54	124·1	244·5
(0·855	2·362)	16·47	40·70	221·1	392·3
(1·040	2·812)	17·27	42·49	237·4	415·7 °)
1·148	2·99*	24·39	58·87	251·9	437·9
2·059	5·47*	32·97	76·85	389·4	628·7
2·445	6·634*	40·96	94·56	546·2	829·6
3·531	9·24*	42·48	97·12	594·9	890·6 °)
3·88	10·21*	48·01	107·4	670·0	983·5
5·00	13·03*	53·78	120·8	677·3	990·8
5·60	14·68*	57·58	125·4		
6·24	16·10*	62·80	136·3		
6·99	18·15*	75·37	157·5		
9·36	24·39	76·67	160·7		
9·59	24·17	79·48	168·0		
9·82	25·06	80·42	168·1		
14·60	36·53	96·72	196·9		

$\left(\frac{A}{p}\right)_0$ aus *

2·534
2·604
2·658
2·711
2·616
2·634
2·608
2·620
2·581
2·598
} Mittel 2·616

eine bis zu Drucken von 16 mm *Hg*, die andere bis zu den höchsten gemessenen Drucken.

Zu bemerken ist noch, dass die ersten beiden eingeklammerten Isothermenpunkte unzuverlässig sind, bei ihnen waren die Einwaagen nur 15·12 mg bzw. 23·37 mg Chlor. Da jedoch das Gebiet des HENRYschen Gesetzes einwandfrei gefunden werden konnte, war es nicht notwendig, die Methode für noch kleinere Drucke zu verfeinern.

Theoretische Auswertung der Resultate.

In einer kürzlich erschienenen theoretischen Untersuchung[1]) über die Adsorptionserscheinungen ist gezeigt worden, welche Bedeutung den sich zwanglos aus der Dipolvorstellung und der Zustandsgleichung für die adsorbierte Phase ergebenden Konstanten C_0, $\mu = \frac{3}{2}\nu$, α, β und $\frac{0 \cdot g}{R \cdot T}$ zukommt und wie sie aus den experimentellen Befunden zu ermitteln sind, bzw. in die Gleichungen eingesetzt, diese Befunde wiedergeben. In der Tat fallen die Berechnungen, wie schon eingangs erwähnt, für die Adsorption von Kohlendioxyd an gereinigter Holzkohle sehr zufriedenstellend aus.

Die Anwendung der für monovariante Systeme allgemein gültigen Formel von CLAUSIUS-CLAPEYRON auf die Adsorptionsisothermen liefert für die differentiale Adsorptionswärme:

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{A_1/p_1}{A_2/p_2} \text{ cal/Mol.}$$

Die Wärmetönungen, die aus je zwei Isothermen für eine mittlere ausgerechnet werden, sind nicht konstant, sondern fallen mit steigender Temperatur. Der angeführte Exponent μ, der mit einer Reihe von Vernachlässigungen nach der Theorie für den induzierten Dipol des Kohlendioxyds = 11 sein soll und der sich aus dieser Temperaturabhängigkeit im Gebiet des HENRYschen Gesetzes durch Probieren finden lässt, ist für das System Kohlensäure—Kohle 13·5, für das System Kohlensäure—Silicagel 12. Für das System Chlor—Silicagel errechnet sich unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{Q_0}{R} = C_0 - \frac{1}{2} T - \frac{3}{2} \frac{\nu T^2}{C_0 - \nu T}$$

[1]) A. MAGNUS, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 401. 1929.

durch Kombination von je zweien der drei $\frac{Q}{R}$-Werte, nämlich

$$\left(\frac{Q_0}{R}\right)_{10°} = 3561; \quad \left(\frac{Q_0}{R}\right)_{20°} = 3528; \quad \left(\frac{Q_0}{R}\right)_{30°} = 3491$$

zu

$$\mu_{1,2} = 8{\cdot}42; \quad \mu_{2,3} = 8{\cdot}79; \quad \mu_{1,3} = 8{\cdot}63,$$

also auch in Annäherung an den für Kohlendioxyd von der Theorie geforderten Wert. Dabei ist zu bemerken, dass für Chlor, über dessen Deformation noch kein Bild gegeben werden kann, ein theoretischer Wert vorläufig nicht abzuleiten ist.

Daneben liefert die gleiche Rechnung die für das System charakteristische Temperaturgrösse C_0, die für Kohlensäure—Silicagel = 4180°, für Chlor—Silicagel = 3994° im Mittel beträgt, also sehr nahe beieinanderliegende Werte, die auch in der Grössenordnung des C_0-Wertes = 4590° für Kohlensäure—Kohle liegen. Von den Q_0-Werten stimmt $(Q_0)_{10°} = 7078{\cdot}5$ Cal für Chlor—Silicagel zufällig genau mit dem für Kohlensäure—Silicagel berechneten Wert $(Q_0)_{12,5°} = 7078{\cdot}4$ cal überein; während aber der Temperaturkoeffizient von Q_0 für Kohlensäure—Silicagel etwa 18·6 Cal/Grad und für Kohlensäure—Kohle etwa 16·4 cal/Grad beträgt, ist er für Chlor—Silicagel mit etwa 7 cal/Grad viel kleiner. Im übrigen stimmen die Werte der differentialen Adsorptionswärme Q_0 sowohl für Kohlensäure—Kohle wie auch für Kohlensäure—Silicagel ausgezeichnet mit den von A. Magnus und H. Giebenhain[1]) mit ihrem hochempfindlichen Adsorptionscalorimeter gemessenen Werten der integralen Adsorptionswärme im Gebiet des Henryschen Gesetzes überein; eine direkte experimentelle Bestimmung von Q_0 bei Chlor an Silicagel dürfte in apparativer Hinsicht allerdings auf grösste Schwierigkeiten stossen.

Ferner hat A. Magnus, wie schon erwähnt wurde, für die adsorbierte Phase, die als zweidimensionales Gas betrachtet wird, eine der van der Waalsschen analog gebaute Zustandsgleichung aufgestellt; in ihr tritt neben der Flächenkorrektur β eine Abstossungskonstante α auf; denn die in unmittelbarer Nähe des Adsorbens im allgemeinen parallel orientierten adsorbierten Dipole stossen sich ab, und zwar erweist sich die abstossende Kraft, ganz analog der anziehenden bei van der Waals, dem Quadrat der Flächenbesetzung proportional. Aus dieser Zustandsgleichung

[1]) A. Magnus und H. Giebenhain, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 265. 1929.

$$\left(\pi - \frac{\alpha}{\Omega^2}\right)(\Omega - \beta) = RT,$$

die für die experimentell bestimmbaren Grössen umgeformt zu

$$\left(p \cdot g - \frac{\alpha}{(0/A)^2}\right)\left(\frac{0}{A} - \beta\right) = RT$$

wird, lässt sich p als Funktion von A bilden, nämlich

$$p = \frac{(p/A)_0}{1/A - \beta/0} + \left(\frac{p}{A}\right)_0 \cdot \frac{\alpha}{0} \cdot \frac{A^2}{RT};$$

denn für das Gebiet des HENRYschen Gesetzes gilt

$$p_0 = \frac{RT/0 \cdot g}{1/A_0}, \quad \text{also} \quad \frac{RT}{0 \cdot g} = \left(\frac{p}{A}\right)_0.$$

Werden für die Adsorption von CO_2 an Kohle in dieser Gleichung

$$\left(\frac{\alpha}{0}\right)_{0^\circ C} = 26500; \quad \left(\frac{\alpha}{0}\right)_{25^\circ C} = 24500; \quad \left(\frac{\alpha}{0}\right)_{50^\circ C} = 22{\cdot}500$$

(α ist nach der Theorie von der Temperatur etwas abhängig) und $\frac{\beta}{0} = 2{\cdot}83$ gesetzt, so können die experimentell gefundenen Isothermen damit in einem sehr grossen Druckgebiet überraschend gut dargestellt werden; jede der so dargestellten Isothermen ist also lediglich durch ihre Anfangsneigung bestimmt.

In gleicher Art auch die Isothermen des Systems Chlor—Silicagel darzustellen, ist nur bis zu einem gewissen Grade möglich. Die durch Probieren gefundenen Konstanten, nämlich $\frac{\alpha}{0} = 13350$ und $\frac{\beta}{0} = 0{\cdot}072$, geben mit den entsprechenden Werten von $\left(\frac{p}{A}\right)_0$ drei Kurven, die eine wesentlich stärkere Krümmung aufweisen, als die experimentell gefundenen und bei höheren Drucken schneiden sich die berechneten und die gefundenen. Trotz dieser Unstimmigkeit ist beachtlich, dass die Formel mit denselben Konstanten alle drei Isothermen gleichmässig wiedergibt, also deren jede ebenfalls durch die Anfangsneigung bestimmt wird.

Eine etwas bessere Übereinstimmung ergibt sich, wenn obige Formel in die Form

$$p = \frac{(p/A)_0}{1/A - \beta/0} + m A^n$$

gebracht wird, wobei wieder $\frac{\beta}{0} = 0{\cdot}072$ zu setzen ist, während

$$m = \left(\frac{p}{A}\right)_0 \cdot \frac{a}{0} \cdot \frac{1}{RT}$$

und n aus zwei zuverlässigen Isothermenpunkten zu berechnen sind. So lassen sich aus den in den Tabellen 1 bis 3 mit °) bezeichneten Isothermenpunkten folgende m- und n-Werte ermitteln:

für die 0°-Isotherme: $m = 90{\cdot}34$; $n = 1{\cdot}377$; $\frac{a}{0} = 20950$;

für die 20°-Isotherme: $m = 167{\cdot}3$; $n = 1{\cdot}418$; $\frac{a}{0} = 17100$;

für die 40°-Isotherme: $m = 275{\cdot}1$; $n = 1{\cdot}504$; $\frac{a}{0} = 13570$.

Die mit diesen Konstanten berechneten Isothermen stimmen in höheren Druckgebieten zwar gut mit den gefundenen überein, doch fehlt dem gebrochenen Exponenten von A vorläufig jede theoretische Bedeutung bzw. Erklärung, so dass diese Formel nur als reine Inter-

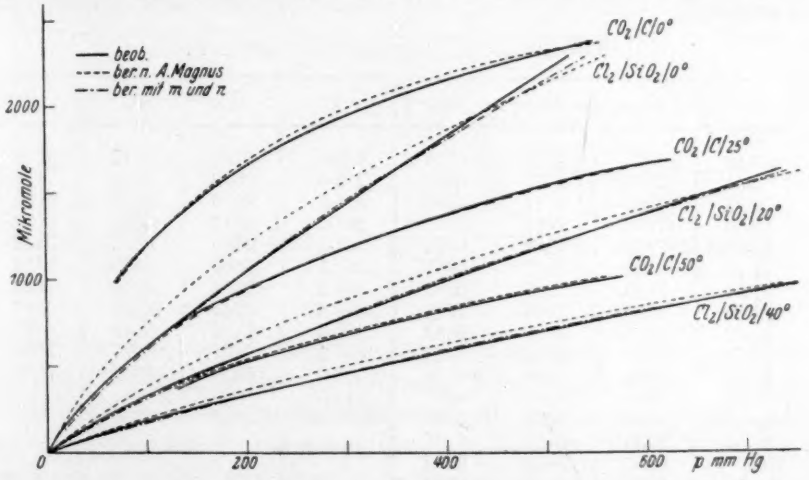


Fig. 4.

polationsformel gelten kann. In Fig. 4 sind einige der nach beiden Methoden berechneten Werte zur Veranschaulichung der geschilderten Verhältnisse eingezeichnet und ausserdem noch drei Kohlensäure—Kohle-Isothermen zum Vergleich.

Bezüglich des weiteren Verlaufs der Kurven für die differentiale Wärmetönung als Funktion von A nach dem konstanten Q_0-Gebiet,

der sich aus den Isothermen ebenfalls nach CLAUSIUS-CLAPEYRON ergibt, lässt sich nach der Dipoltheorie unter Berücksichtigung eines dem JOULE-THOMSONschen analogen Effekts für den Adsorptionsvorgang voraussagen, dass die Kurve nach dem horizontalen Stück stark abfallen und dann allmählich immer flacher werden muss. Dieser Verlauf, der bei dem System Kohlensäure—Kohle gefunden wurde, tritt auch bei dem System Cl_2—SiO_2 zutage; nur die Berechnung dieses Effekts nach der von A. MAGNUS empirisch aufgestellten Gleichung:

$$Q = Q_0 - (y \cdot p + z \cdot p \cdot A)$$

kann hier nicht durchgeführt werden, da sich keine Konstanten y und z finden lassen, die den auffallend steilen Abfall nach dem Gebiet des HENRYschen Gesetzes und das starke Umbiegen zu dem flachen Kurvenast wiedergeben. In Tabelle 4 und Fig. 5 sind daher nur die nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechneten Werte für Q aufgeführt. (Die Einzeldaten für die Berechnung wurden nicht aus den Isothermen selbst, sondern aus den logarithmisch gezeichneten Isothermen entnommen.)

Tabelle 4. Adsorptionswärmen.

A	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$	A	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$
3·16	7075	7001	6915	146·8	6740	6577	6390
4·64	7094	7007	6908	177·8	6642	6505	6348
6·81	7106	7017	6915	215·4	6593	6459	6299
10·00	7100	7017	6922	261·0	6514	6494	6257
14·68	7100	7017	6922	361·2	6465	6335	6187
17·78	7100	7007	6901	383·1	6386	6270	6138
21·54	7100	7007	6901	464·2	6331	6215	6082
26·10	7075	7004	6922	562·3	6245	6124	5984
31·62	7075	6975	6859	681·3	6166	6045	5907
38·31	7028	6932	6834	825·4	6105	5977	5830
46·42	7039	6906	6754	1000·0	6026	5912	5781
56·23	7034	6867	6677	1211·5	5940	—	—
68·13	6973	6802	6607	1467·8	5855	—	—
82·54	6930	6737	6516				
100·0	6856	6668	6453				
121·2	6813	6619	6397				

Die mit Absicht vergleichsweise durchgeführten theoretischen Betrachtungen zeigen, dass die auseinandergesetzte Theorie, die die Erscheinungen für das System Kohlensäure—Kohle so gut qualitativ wie quantitativ erklärt, nicht ohne weiteres auch auf die Adsorptionserscheinungen an Silicagel angewendet werden darf. Schon der äusserliche Vergleich der beiden betrachteten Adsorber zeigt, dass sie eigent-

lich grundverschiedenen Körperklassen angehören: Kohle ist ein einheitliches Element, bei dem die elektrische Leitfähigkeit auf alle Fälle gewährleistet ist; das vorliegende Silicagel ist eine chemische Verbindung von noch nicht völlig aufgeklärter Konstitution, dessen 35·7 Molproz. Wasser mit Kieselsäureanhydrit wahrscheinlich konstitutionell verbunden sind. Dass diese Abweichungen im Adsorber, nicht im Adsorbat begründet sind, lässt sich ferner durch Vergleich der Kohle und der Silicagel-Isothermen zeigen. Am Koordinatenanfangspunkt steigen die Isothermen für Kohle viel steiler an, als die

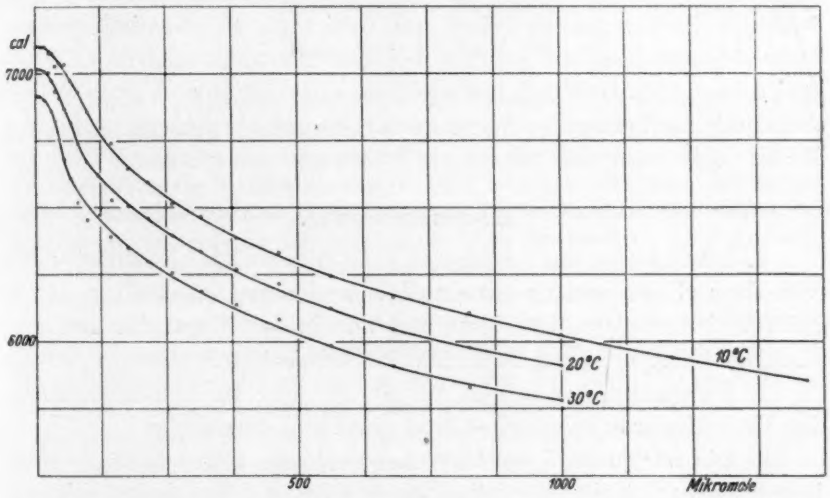


Fig. 5.

entsprechenden für Silicagel und biegen dann stark ab, während die Kurven für Silicagel nur eine schwache Biegung aufweisen. Rechnerisch lässt sich diese Tatsache dadurch zeigen, dass längs der Isothermen die Quotienten aus den Drucken bei gleichem A für Kohle annähernd konstant sind oder nur einen ganz kleinen Gang haben und ebenso für Silicagel. Die Quotienten aus einer Kohle- und einer Silicagel-Isotherme dagegen sind inkonstant.

Auf alle Fälle ist, um zu einer Klärung des Einflusses durch den Adsorber zu gelangen notwendig, noch weiteres Versuchsmaterial an anderen Stoffen, die den beiden Typen entsprechen, zu sammeln, und insbesondere dürfte die für später beabsichtigte Aufnahme der Chlor—Kohle-Isothermen, falls sie möglich ist, ein wertvoller experimenteller

Beitrag in dieser Hinsicht sein. Sollte sich ganz allgemein ergeben, dass diese Abweichungen in der Natur des Adsorbers begründet liegen, so wäre nach den Ursachen zu fragen, woher sie kommen und in welcher Art die Theorie zu ändern wäre. Möglicherweise spielen hier Deformationen an der Oberfläche der wasserhaltigen Adsorber, die wegen der *OH*-Gruppen offenbar auch Stellen starken Dipolcharakters haben, eine Rolle. Es ist denkbar, dass sich die empirisch gefundene Formel für die Isothermen oder eine im Verlauf ähnliche unter Berücksichtigung des Oberflächencharakters des Gels ableiten lassen wird. Im Gegensatz zum Gel scheint die Adsorption an der Kohle viel einfacheren Gesetzen zu gehorchen, weil es sich um ein chemisch elementares Adsorptionsmittel handelt, bei dem allerdings die von O. Ruff und seinen Mitarbeitern[1]) festgestellten ungesättigten aktiven Stellen der durch das Fehlen der Röntgeninterferenzen als amorph erwiesenen Kohlenstoff-Form eine besondere Beachtung verdienen.

Zusammenfassung.

1. Die Messung der Adsorption von Chlor an Kieselsäuregel wurde mit einer Glasapparatur ohne Hähne und ohne Quecksilber durchgeführt, indem das adsorbierte, wie das in der Apparatur frei vorhandene Chlor in engen Röhrchen kondensiert und gewogen wurde.

2. Es wurden Isothermen bei 0°, 20° und 40° C aufgenommen. Ihr Verlauf wurde tabellarisch und graphisch dargestellt.

3. Die aus je zwei Isothermen berechnete differentiale Adsorptionswärme zeigt eine ähnliche Temperatur- und Druckabhängigkeit, wie in anderen Fällen.

Dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung sind wir für Überlassung der zur Durchführung der Arbeit nötigen Instrumente zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) O. Ruff und Mitarbeiter, zusammengefasst in Z. anorg. Ch. **38**, 1164. 1925. O. Ruff und G. Roesner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 411. 1927. O. Ruff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 426. 1927.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. IV.

Über die Autoxydation von Benzaldehyd.

Von

E. Berl und K. Winnacker.

(Aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 30.)

Nachdem in früheren Mitteilungen der Verfasser Untersuchungen über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen und hochdispersen Metallen auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und die Entstehung der dabei auftretenden Peroxyde beschrieben worden sind, wird in vorliegender Arbeit diese Wirkung derselben Zusätze an der Autoxydation des Benzaldehyds studiert. Es wird festgestellt, dass die Geschwindigkeit durch Anwesenheit von Benzoesäure gehemmt, andererseits durch Zusatz von Benzoylperoxyd stark beschleunigt wird. Bleitetraäthyl, sowie durch oscillatorische Entladung zerstäubtes Blei, Eisen und Zinn setzen die Oxydationsfähigkeit des Benzaldehyds stark herab. Diese Wirkung muss durch eine Zerstörung des primär wirkenden positiven Katalysators durch das metallische Eisen erklärt werden. Eisenoxyd übt diesen Einfluss nicht aus. Durch das in geringen Mengen entstehende Peroxyd wird die oxydationshemmende Wirkung des Metalls in gleicher Weise wie durch Zusatz von Benzoylperoxyd zerstört. Ferrosalz beschleunigt den Oxydationsvorgang. Sind Metall und Ferrosalz gleichzeitig zugegen, so heben sich beschleunigende und hemmende Wirkung gegenseitig auf.

Der Nachweis der Peroxyde, welche die Ursache des unregelmässigen Reaktionsverlaufs bei Verbrennung gesättigter Kohlenwasserstoffe darstellen, ist von MOUREU[1]) und CALLENDAR[2]) in den Auspuffgasen des Vergasermotors erbracht worden. Bei den dort herrschenden Temperaturbereichen muss jedoch eine Untersuchung ihres Bildungs- und Zerfallsmechanismus aussichtslos erscheinen. Die Peroxyde zerfallen, ohne dass sie isoliert werden können. Unter diesen Bedingungen kann auch die katalytische Einwirkung der klopffeindlichen metallorganischen Verbindungen und anderer in gleicher Richtung wirkender Zusätze, über deren Einfluss auf die Verbren-

[1]) MOUREU u. DUFRAISSE, C. r. **184**, 413. 1927. [2]) CALLENDAR, Engineering **147**, 187, 210. 1927.

nung gesättigter Kohlenwasserstoffe in früheren Arbeiten[1]) berichtet worden ist, an dieser Teilreaktion der Peroxydbildung nicht geprüft werden.

In vorliegender Arbeit wird die Einwirkung einiger als oxydationshemmend bekannter Zusätze auf die Autoxydation des Benzaldehyds untersucht, welche bei Raumtemperatur mit messbarer Geschwindigkeit verläuft und zur Beobachtung katalytischer Vorgänge sehr geeignet erscheint. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die an diesem Autoxydationsvorgang beobachteten Erscheinungen mit den Geschehnissen im Verbrennungsmotor nur mit Vorbehalt verglichen werden können. Bei den wesentlich verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen im Zylinderinnern überlagern sich den Verbrennungsprozessen Zersetzungsvorgänge, welche bei Reaktionen, die in niederen Temperaturbereichen verlaufen, nicht beobachtet werden.

Der Vorgang der Autoxydation ist zuerst von Engler und Wild[2]) eingehend untersucht worden. Die Oxydation von Benzaldehyd wird von ihnen und von Bayer und Villiger[3]) wie folgt formuliert:

$$\overset{2.}{C_6H_5CHO + O_2 = C_6H_5CHO \cdot O_2} = \overset{3.}{C_6H_5CO - O - OH}$$
$$C_6H_5CO - O - OH + C_6H_5CHO = 2\,C_6H_5 \cdot COOH.$$

2 stellt eine Additionsverbindung dar, für die Engler den Namen Moloxyd prägt. Sie lagert sich zu dem Peroxyd 3 um, dem Benzoylwasserstoffsuperoxyd, welches durch Umsatz mit einem Molekül Benzaldehyd in Benzoesäure übergeht.

Für die im Rahmen dieser Arbeiten betrachteten Fragen ist es von Interesse festzustellen, dass diese Reaktion durch Messung des aufgenommenen Sauerstoffs leicht verfolgt und durch Zusätze in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden kann.

Bigelow[4]), Titoff[5]) und Berl[6]) machen die Beobachtung, dass die Autoxydation von Natriumsulfit durch geringe Zusätze gewisser Körper — darunter befinden sich z. B. Äthylalkohol sowie Zinnverbindungen — verhindert werden kann.

---

[1]) Berl, Heise und Winnacker, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 453. 1928. Berl und Winnacker, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 161. 1929. Berl und Winnacker, Z. physikal. Ch. (im Druck). [2]) Engler und Wild, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. [3]) Bayer und Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1569. 1900. [4]) Bigelow, Z. physikal. Ch. **26**, 493. 1898. [5]) Titoff, Z. physikal. Ch. **45**, 641. 1903. [6]) Berl, Ch. Ztg. **45**, 693. 1921.

Bäkström[1]) hat bei Untersuchungen über Autoxydationsvorgänge unter dem Einfluss oxydationshemmender Zusätze den Beweis erbracht, dass diese Wirkung auf das Abbrechen von Reaktionsketten zurückzuführen ist. Durch ein Molekül des oxydationsfeindlichen Zusatzes wird ein Molekül des entstehenden positiven Katalysators vernichtet. Es wird gezeigt, dass sich die Zahl der zerstörten Moleküle zu der Zahl der oxydierten Moleküle verhält wie 1 zur Anzahl der Kettenglieder.

Moureu und Dufraisse[2]) dehnen ihre umfassenden Arbeiten über oxydationsfeindliche Stoffe, die von ihnen Antioxygene genannt werden, auf eine grosse Zahl autoxydabler organischer Stoffe aus. Sie untersuchen die Autoxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe. Neben einer grossen Reihe stickstoff- und sauerstoffhaltiger Körper wirken vor allem diejenigen oxydationsfeindlich, welche in der Brennstofftechnik als Klopffeinde bekannt sind [z. B. $Pb(C_2H_5)_4$].

Das Studium der Autoxydation ist in letzter Zeit durch Arbeiten in den Vordergrund gerückt worden, die sich mit den Lebensvorgängen im tierischen Organismus befassen.

Wieland[3]) hat ausführliche Untersuchungen über die Wirkung der Eisenverbindungen auf die Autoxydation beschrieben. Er stellt fest, dass Autoxydationsvorgänge durch deren Anwesenheit beschleunigt werden.

Rich. Kuhn und Meyer[4]) stellen unter besonderen Massnahmen Benzaldehyd her, welcher frei von allen Verunreinigungen ist. Bei völliger Abwesenheit irgendwelcher Beimengungen unterliegt der Benzaldehyd überhaupt nicht der Autoxydation. Die Reaktion ist also an die Anwesenheit positiver Katalysatoren gebunden, die bei Präparaten, welche ohne besondere Vorsicht gereinigt sind, immer vorhanden sind.

Moureu[2]) benutzt zu seinen Versuchen Reaktionsgefässe von 5 cm^3 Inhalt in denen die Substanz mit Sauerstoff überschichtet wird. Er nimmt an, dass die Reaktion in der flüssigen Phase vor sich geht, da die als Klopffeinde bekannten Stoffe, deren Einwirkung auf die Geschwindigkeit der Autoxydation von den Verfassern eingehend geprüft wird, auf Grund ihres niedrigen Dampfdruckes bei der Versuchs-

[1]) Bäkström, siehe u. a. Trans. Faraday Soc. **24**, 601. 1928. [2]) Moureu und Dufraisse, C. r. **184**, 413. 1927. [3]) Wieland, Lieb. Ann. **469**, 257. 1929. [4]) Rich. Kuhn und Meyer, Naturw. **16**, 1028. 1928.

temperatur nur in flüssiger Phase in Reaktion treten. Bei dieser Anordnung wird sich die Reaktion in einer Oberflächenschicht abspielen, deren Ausdehnung davon abhängt, wie schnell der Sauerstoff in die Flüssigkeit diffundiert. BRUNNER[1]) nimmt diesbezügliche Versuche in einem beweglichen Quarzkolben vor.

Die Anordnung der eigenen Versuche ist aus Fig. 1 ersichtlich. Ein Kolben von 100 cm^3 Inhalt steht mit einer Messbürette durch einen Vakuumschlauch in Verbindung. Mittels einer Abzweigung am oberen Hahn ist es möglich, die gesamte Apparatur je nach Bedarf zu evakuieren oder mit Stickstoff bzw. Sauerstoff zu füllen. Der Reaktionskolben befindet sich in einem Thermostaten, dessen

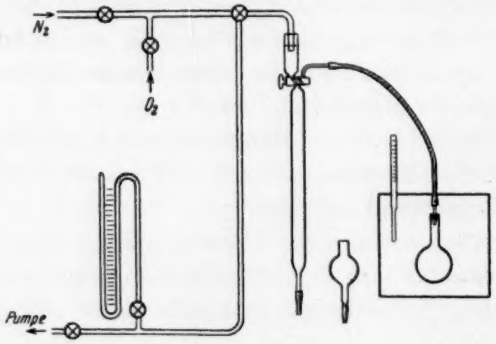


Fig. 1. Autoxydation von Benzaldehyd. Versuchsanordnung.

Temperatur konstant auf 25° gehalten wird. Die Bewegung erfolgt mittels eines Exzenters, der eine Umdrehungszahl von 300 Umdr./Min. hat. Es ist wesentlich, diese Schüttelung gleichartig zu erhalten, da sie von Einfluss auf die Reaktion ist. Angewandter Stickstoff und Sauerstoff sind mit Natronkalk gereinigt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Vor Beginn des Versuchs wird der Kolben mit Bichromatschwefelsäure ausgekocht. Dann wird die Apparatur mit Stickstoff gefüllt und Benzaldehyd hineingegeben. Nach Einsetzen der Schüttelbewegung wird Sauerstoff eingefüllt und die fortschreitende Absorption an der Bürette abgelesen.

Für die Erzielung reproduzierbarer Werte ist es von Wichtigkeit, den Benzaldehyd gut zu reinigen. Das reine Produkt von Merck wird

[1]) BRUNNER, Helv. chim. Acta 7, 707. 1927.

nochmals im CO_2-Strom destilliert, ohne dass es mit Gummi- oder Korkverbindungen in Berührung kommt[1]).

Auf solche Art gereinigter Benzaldehyd nimmt Sauerstoff schnell auf. Der Verlauf der Sauerstoffaufnahme zeigt die Charakteristik einer autokatalytischen Reaktion. Die Geschwindigkeit nimmt in den ersten Minuten zu und steigert sich innerhalb 10 Minuten bis zur Aufnahme von 10 cm^3 je Minute. Während der anfänglichen Induktionsperiode bildet sich aus Sauerstoff und Benzaldehyd der positive Katalysator, das Peroxyd, welcher durch seinen Zerfall unter Sauerstoff-

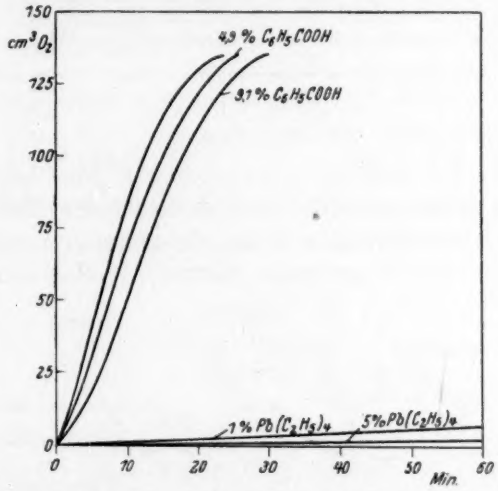


Fig. 2. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Benzoesäure.

übertragung eine Kette von Reaktionen auslöst und den Umsatz bis zur Höchstgeschwindigkeit beschleunigt.

Die Grösse dieser Induktionsperiode, wie auch die Höchstgeschwindigkeit hängen von der Reinheit des Benzaldehyds ab. Ist das Produkt frei von Benzoesäure, so wird die Höchstgeschwindigkeit unmittelbar zu Anfang des Versuchs erreicht. Beimengungen von Benzoesäure, durch Berührung des Benzaldehyds mit Luft entstanden, verursachen eine Verlängerung der Induktionsperiode. Fig. 2 zeigt Versuche, bei denen dem frisch destillierten Benzaldehyd[2]) verschiedene Anteile

[1]) Die in einer Figur dargestellten Versuchsergebnisse sind stets mit demselben Präparat erzielt. [2]) Die mit frisch destilliertem Benzaldehyd ohne Zusatz erhaltenen Versuchsergebnisse sind in allen Figuren durch die unbeschrifteten Kurvenzüge wiedergegeben.

Benzoesäure zugesetzt wurden. Die Induktionsperiode wird mit zunehmender Konzentration an Benzoesäure verlängert, die Höchstgeschwindigkeit verringert (Tabelle 1).

Nach Erreichen der Höchstgeschwindigkeit erfährt die Reaktion mit zunehmender Konzentration der Benzoesäure eine Verlangsamung. Die Geschwindigkeit nähert sich im Sinne des Massenwirkungsgesetzes asymptotisch dem Nullpunkt.

Tabelle 1.

	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm^3	Höchstgeschwindigkeit in cm^3/Min.
Benzaldehyd, rein	83·6	10·1
„ mit Zusatz von 4·9% Benzoesäure	68·2	8·7
„ „ „ „ 9·1% „	49·2	6·8

Trägt man die aufgenommenen Kubikzentimeter Sauerstoff in der Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Versuchsdauer auf, so kommt die durch Zusatz von Benzoesäure verursachte Hemmung deutlicher

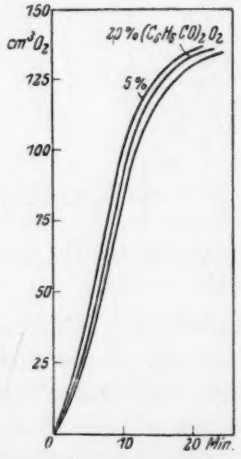


Fig. 3. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Benzoylperoxyd.

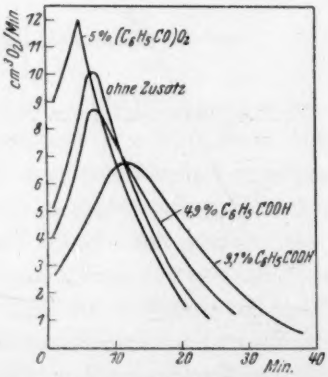


Fig. 4. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Benzoesäure und Benzoylperoxyd.

zum Ausdruck (Fig. 4). Die Höchstgeschwindigkeit wird bei reinem Benzaldehyd nach 7 Minuten erreicht, bei Zusatz von 9·1% Benzoesäure erst nach 12 Minuten.

Die Dauer der Induktionsperiode, während der sich aus Benzaldehyd und Sauerstoff der positive Katalysator mit Peroxydcharakter bildet, kann dadurch abgekürzt werden, dass solche peroxydischen Anteile schon zu Anfang dem Benzaldehyd zugesetzt sind. Tabelle 2 und Fig. 3 und 4 geben die Ergebnisse von Versuchen wieder, bei welchen dem Benzaldehyd 2·0 bzw. 5·0 % Benzoylperoxyd zugesetzt waren.

Tabelle 2.

	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm³	Höchstgeschwindigkeit in cm³/Min.
Benzaldehyd, rein	83·6	10·1
„ mit Zusatz von 2·0 % Benzoylperoxyd	91·0	10·4
„ „ „ „ 5·0 % „	99·0	12·1

Der Zusatz von Benzoylperoxyd bedingt eine merkliche Abkürzung der Induktionsperiode von 7 Minuten auf 5 Minuten, sowie eine Vergrösserung der Höchstgeschwindigkeit.

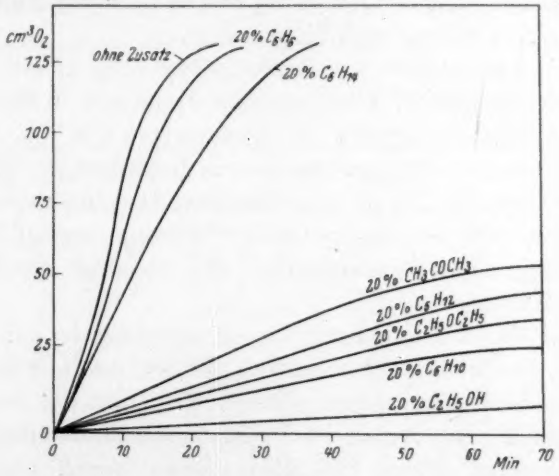


Fig. 5.

Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von verschiedenen organischen Stoffen.

Die Beimengung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Ketonen und Alkoholen, beeinflusst den Reaktionsverlauf deutlich. Die Ergebnisse, welche mit solchen Zusätzen verschiedener Verbindungen erzielt wurden, sind in Fig. 5 und Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm³	Höchstgeschwindigkeit in cm³/Min.
Benzaldehyd, rein	82·4	10·0
„ mit Zusatz von 20% Benzol . .	62·5	8·2
„ „ „ „ 20% Hexan . . .	42·2	5·0
„ „ „ „ 20% Aceton . .	10·8	1·2
„ „ „ „ 20% Cyclohexen .	7·5	0·8
„ „ „ „ 20% Äther . . .	6·0	0·6
„ „ „ „ 20% Cyclohexen .	4·8	0·5
„ „ „ „ 20% Alkohol . .	1·2	0·1

Auch BRUNNER beobachtet, dass Cyclohexan und Benzol, in gleicher Menge zugesetzt, die Autoxydation verschieden stark beeinflussen. Ist diese Verlangsamung bei Zusatz von Benzol und Hexan in der Hauptsache auf eine Konzentrationsverringerung des Benzaldehyds zurückzuführen, so zeigen die übrigen Stoffe Einwirkungen auf die Geschwindigkeit der Reaktion, welche über den Einfluss einer gewöhnlichen Verdünnung weit hinausgehen.

Durch die Anwesenheit von Bleitetraäthyl (Fig. 2) wird die Autoxydation stark gehemmt. Der innerhalb der ersten 10 Minuten aufgenommene Sauerstoff beträgt bei Anwesenheit von 1% Bleitetraäthyl 1 cm³ gegenüber 83·6 cm³ bei reinem Benzaldehyd. Ein Zusatz von Eisencarbonyl, welches als gebräuchlicher Klopffeind von gleicher Wichtigkeit ist, wird bei dieser Art der Messung unmöglich, da die *CO*-Entwicklung beim Carbonylzerfall die Ablesung der Volumenänderung beeinflusst.

Die katalytische Einwirkung des Bleitetraäthyls auf die Verbrennung von Hexan bei Temperaturen um 400° ist in früheren Mitteilungen eingehend beschrieben worden. Dem aus der organischen Bindung abgespaltenen Metall ist dieser oxydationshemmende Einfluss zuzuschreiben. Denn fein dispergiertes Metall vermag den Oxydationsvorgang in ähnlicher Weise zu hemmen wie das Bleitetraäthyl.

Bei der Autoxydation von Benzaldehyd bei 25° kommt ein solcher thermischer Zerfall des Bleitetraäthyls nicht in Frage. Die Verbindung muss hier als Ganzes wirksam sein, indem sie entweder die Bildung des primär entstehenden Peroxyds verhindert, oder, wenn dieses entstanden ist, seine Zerstörung herbeiführt.

Es war von Interesse, die Wirkung kolloidaler Metalle auch bei der Autoxydation des Benzaldehyds zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde mittels oscillatorischer Entladung nach THE SVEDBERG[1]) — die Versuchsanordnung ist von uns an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden[2]) — das zu untersuchende Metall im Benzaldehyd zerstäubt.

Um während des Zerstäubungsvorgangs den Benzaldehyd vor etwaiger Oxydation zu schützen, wurde das Gefäss mit Stickstoff durchspült. Verhindert man eine allzu starke Erwärmung durch geeignete Kühlung des Zerstäubungsgefässes, so geht der Vorgang ohne merkliche Gasentwicklung vonstatten. Es entstehen ausserordentlich beständige Sole, die bei Anwendung von Blei, Eisen und Zinn tiefschwarz gefärbt, nach Absitzen der gröberen Anteile vollkommen durchsichtig sind.

Die auf diesem Wege erhaltenen Lösungen werden der Einwirkung von Sauerstoff unterworfen.

Die Ergebnisse sind in Fig. 6 bis 8 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm³	Höchstgeschwindigkeit in cm³/Min.
Benzaldehyd, rein	81·5	9·4
„ mit Zusatz von 0·024% *Pb* . . .	4·6	0·6
„ „ „ „ 0·048% „ . . .	4·0	0·5
„ „ „ „ 0·48 % „ . . .	0·9	0·2
„ „ „ „ 0·60 % „ . . .	0·3	0·1
„ „ „ „ 0·027% *Fe* . . .	1·6	0·5
„ „ „ „ 0·054% „ . . .	1·2	0·3
„ „ „ „ 0·27 % „ . . .	0·8	0·1
„ „ „ „ 0·069% *Sn* . . .	4·6	0·7
„ „ „ „ 0·345% „ . . .	1·9	0·3
„ „ „ „ 0·690% „ . . .	0·9	0·1

Bei Gegenwart von geringen Mengen Blei, Eisen oder Zinn sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit des Benzaldehyds auf einen Bruchteil herab. Mit abnehmender Konzentration des Metalls — die anfänglich verwendete Benzaldehyd-Metalldispersion wird mit frisch destilliertem Benzaldehyd verdünnt — lässt die oxydationsfeindliche Wirkung des

[1]) THE SVEDBERG, Herstellung kolloidaler Lösungen organischer Stoffe.
[2]) BERL, BARTH und WINNACKER, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 298. 1929.

Metallzusatzes etwas nach, erscheint aber auch bei dem geringsten Metallgehalt, dessen Einfluss untersucht wurde, mit 0·024 % *Pb* — das sind 1 Mol Blei auf 8000 Mol Benzaldehyd — noch deutlich.

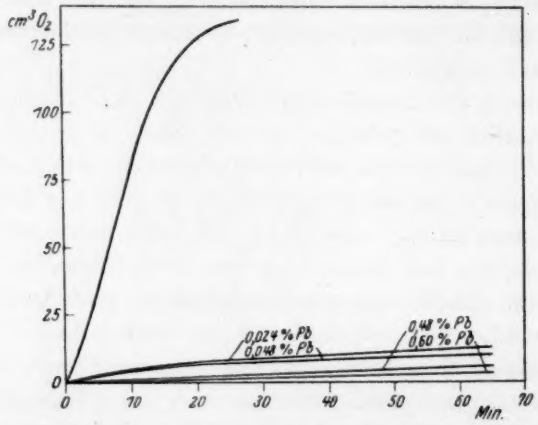


Fig. 6. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von kolloidalem Blei.

Mit Rücksicht auf die ausgeprägte Eigenschaft des Benzaldehyds, Kondensationen und Umlagerungen einzugehen, erschien es zunächst

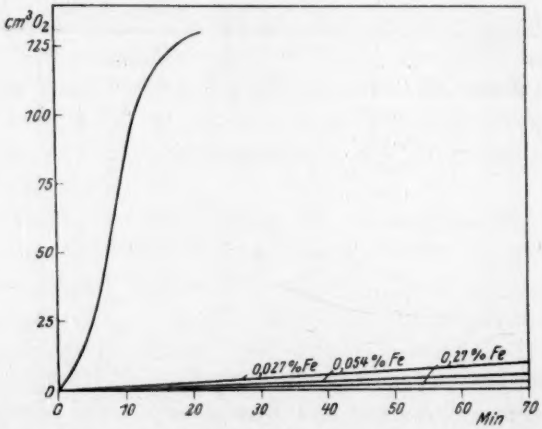


Fig. 7. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von kolloidalem Eisen.

nicht unmöglich, dass die nach der Zerstäubung von Schwermetallen auftretende Reaktionsträgheit dem Sauerstoff gegenüber auf Veränderungen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zurückzuführen sei.

Es besteht z. B. die Möglichkeit, dass bei Anwesenheit geringer Feuchtigkeitsmengen die CANNIZAROsche Reaktion eintritt im Sinne:

$$2\,C_6H_5CHO + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COOH.$$

Durch einen solchen Umsatz würden im Benzaldehyd lediglich durch den Zerstäubungsvorgang geringe Anteile von Verbindungen entstehen, welche auf die Geschwindigkeit der Autoxydation nicht ohne Einfluss sind. Die oxydationshemmende Wirkung der Benzoesäure ist schon in Fig. 2 und 4 gezeigt worden. Der Benzylalkohol vermag ähnlich, wie es bei Zusatz von Äthylalkohol früher beobachtet worden ist (siehe Fig. 5) die Oxydationsgeschwindigkeit des Benzaldehyds stark herabzusetzen. Fig. 9 zeigt einen Versuch, welcher mit Zusatz von 10% Benzylalkohol ausgeführt wurde. Die Sauerstoffaufnahme beträgt innerhalb der ersten 10 Minuten nur 0·5 cm³ gegenüber 84·4 cm³ bei reinem Benzaldehyd. Würden Benzylalkohol oder Benzoesäure während des Zerstäubungsvorgangs in messbaren Mengen ent-

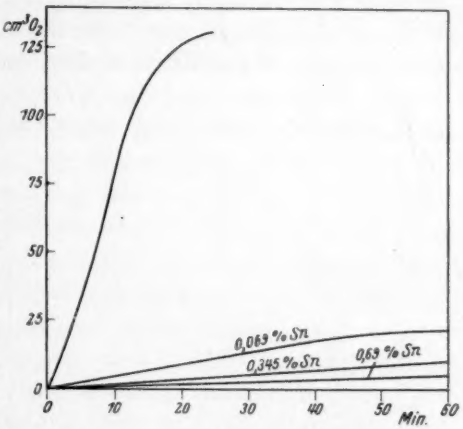


Fig. 8. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von kolloidalem Zinn.

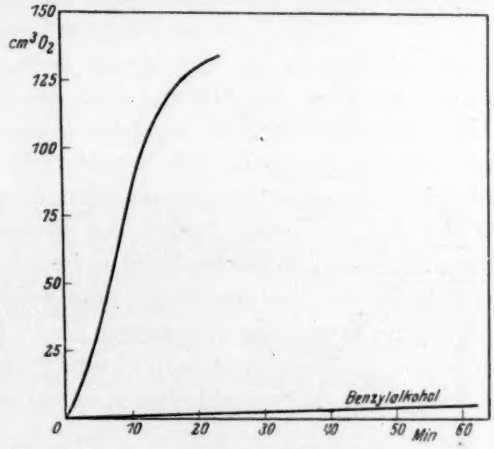


Fig. 9. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Benzylalkohol.

stehen, so würde dadurch eine starke Verlangsamung der Reaktion verständlich werden.

Es kann aber gezeigt werden, dass die beobachtete Erscheinung auf derartige Einflüsse nicht zurückgeführt werden kann. Bei einem weiteren Versuch wurde an Stelle des Metalls Graphit unter gleichen Reaktionsbedingungen zerstäubt. Die Ergebnisse (Fig. 10) zeigen, dass trotz gleicher Einwirkungsdauer des elektrischen Feldes die Reaktionsfähigkeit des Benzaldehyds nicht beeinträchtigt ist. Innerhalb der ersten 10 Minuten sind bei Verwendung von reinem Benzaldehyd 84·2 cm^3, bei Zusatz von 0·35% Graphit 65 cm^3 Sauerstoff aufgenommen. Noch geringer ist der Unterschied in der erreichten Höchstgeschwindigkeit. Diese beträgt für Benzaldehyd 10·0 cm^3/Min., für die Graphit-Benzaldehyddispersion 9·8 cm^3.

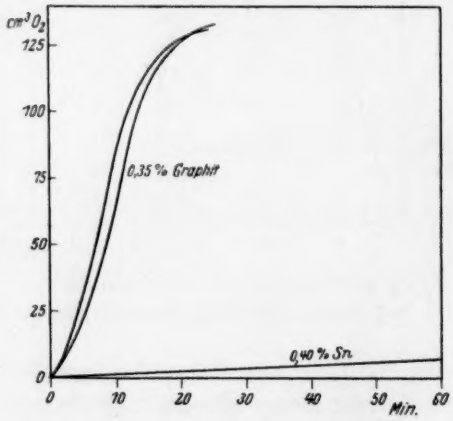


Fig. 10. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Graphit.

Die oxydationshemmende Wirkung der Metall-Benzaldehyddispersionen kann demnach auf eine chemische Veränderung des Benzaldehyds nicht zurückgeführt werden.

Die an anderer Stelle beobachtete Erscheinung, dass die Fähigkeit, Oxydationsvorgänge hemmend zu beeinflussen, nur dem Metall nicht dem Metalloxyd zukommt, kann auch bei der Autoxydation des Benzaldehyds festgestellt werden. Zerstäubt man in einer Versuchsanordnung — wie sie sich nach den Angaben von The Svedberg[1]) als geeignet erweist — Eisenoxyd in Benzaldehyd, so entstehen äusserst beständige Sole, die wegen der geringeren Dichte des Eisenoxyds neben kolloidalen Anteilen viel makroskopische Teilchen im Schwebezustand enthalten. Diese Sole werden der Oxydation unterworfen.

Die Reaktion erfährt durch das vorhandene Fe_2O_3 keinerlei Geschwindigkeitsveränderung. Die vorher beobachtete Wirkung der zerstäubten Metalle ist also an den metallischen Zustand gebunden, sie

[1]) The Svedberg, loc. cit.

Tabelle 5.

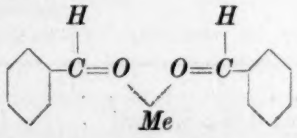
	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm³	Höchstgeschwindigkeit in cm³/Min.
Benzaldehyd, rein	82·7	10·2
„ mit Zusatz von 0·85% Fe_2O_3 . .	81·5	10·1

kann durch in gleicher Art dispergierte Metalloxyde nicht hervorgerufen werden.

Andererseits gibt die Tatsache, dass die bei der Zerstäubung entstehenden, tiefschwarz gefärbten Sole eine ausserordentlich grosse Beständigkeit haben, zu der Vermutung Anlass, dass das Metall nicht in freiem kolloidalem Zustand vorliegt, sondern mit dem Benzaldehyd Additionsverbindungen eingeht. Denn die erhaltenen Lösungen sind monatelang ohne Koagulation haltbar; sie können durch Kochen eingeengt werden, ohne dass eine Sedimentation erfolgt.

Benzaldehyd-Metallverbindungen sind durch Bernoulli und Schaaf[1]) bekannt geworden. Diese Forscher beobachten, dass sich Kupfer, Blei und eine grosse Zahl anderer Metalle in Benzaldehyd-Toluolmischungen unter Bildung von Anlagerungsverbindungen lösen, welche durch Kristallisation isoliert werden können. Beim Zerstäubungsvorgang besteht die Möglichkeit, dass das hochdisperse, äusserst reaktionsfähige Metall derartige Additionsverbindungen mit besonderer Leichtigkeit bildet.

Spricht man einer derartigen Verbindung die von Bernoulli angenommene Konstitution zu:



so hat im Falle des in Fig. 6 dargestellten Versuchs mit Zusatz von 0·024% *Pb*, die Benzaldehyd-Metallverbindung in einer Konzentration von 1:4000 Mol die Autoxydation des Benzaldehyds merklich gehemmt.

Brunner hat die von ihm an der Benzaldehydoxydation beobachtete negative katalytische Wirkung verschiedener Zusätze, wie Benzoesäure, Jod und andere, ausschliesslich auf eine Vergiftung der wirksamen aktiven Gefässoberfläche zurückgeführt. Die Autoxyda-

[1]) Bernoulli und Schaaf, Helv. chim. Acta 5, 721. 1925.

tion verläuft heterogen. Ihre Geschwindigkeit ist im Sinne LANGMUIRS[1]) proportional der wirksamen Oberfläche. An aktiven Stellen, deren Ausdehnung von BRUNNER mittels der Methylenblaumethode gemessen wurde, und bei dem von ihm untersuchten Bimsstein sich auf ein bis zwei Zehntel der gesamten Oberfläche belief, wird nach ihm Benzaldehyd adsorbiert. Durch diese Oberflächenadsorption soll der Benzaldehyd befähigt werden, Sauerstoff zu addieren.

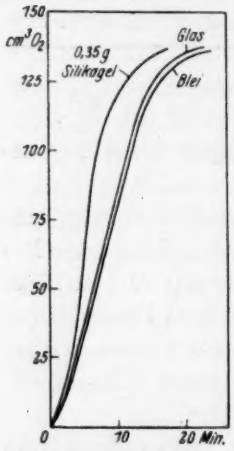


Fig. 11. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Silicagel und im Bleigefäss.

Die Oberfläche des Reaktionsgefässes kann durch Zusatz von grossoberflächigem Material künstlich vergrössert werden. Fig. 11 zeigt einen Versuch, welcher unter Zusatz von 0·35 g Silicagel zu 5 cm³ Benzaldehyd vorgenommen wurde.

Die Reaktion erfährt durch die künstliche Vergrösserung der Oberfläche eine merkliche Beschleunigung.

Sind neben dem Benzaldehyd Stoffe zugegen, welche stärker adsorbiert werden, so wird der Aldehyd von den aktiven Stellen verdrängt. Durch Verbindungen, deren Adsorptionsfähigkeit die des Benzaldehyds übertrifft, wird daher nach BRUNNER die Autoxydation gehemmt.

Tabelle 6.

	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm³	Höchstgeschwindigkeit in cm³/Min.
Benzaldehyd, rein	85	10·4
„ mit Zusatz von 0·35 g Silicagel .	120·6	19·5

Mit solcher Oberflächenwirkung kann der katalytische Einfluss der Benzoesäure hinreichend erklärt werden. Die Carboxylgruppe bedingt eine bevorzugte Adsorption der Säure gegenüber dem Aldehyd, durch welche die aktiven Stellen der Gefässwand (*OH*-Gruppen der hydratisierten Kieselsäure?) blockiert werden. Äthyl- und Benzylalkohol werden wegen ihrer Hydroxylgruppen gleichfalls stark adsor-

[1]) LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **38**, 2291. 1916.

biert. Gegenüber diesen Verbindungen mit polaren Gruppen haben Kohlenwasserstoffe geringe Adsorptionsfähigkeit; dementsprechend bleibt ihre oxydationshemmende Wirkung hinter der der Alkohole, Ketone und Säuren zurück. Eine Vergiftung der aktiven Stellen findet nicht statt, da Benzaldehyd stärker adsorbiert wird.

Für die Metall-Benzaldehyddispersionen scheint diese Auffassung in Frage gestellt zu sein. Kommt wirklich die oxydationshemmende Wirkung des Bleies dadurch zustande, dass es bevorzugt an wirksamen Stellen der Glaswand adsorbiert wird und diese für die Reaktion des Benzaldehyds blockiert, so müsste in einem Bleigefäss, dessen sämtlich aktiven Stellen von vornherein aus Blei bestehen, eine Reaktionshemmung eintreten.

Fig. 11 (S. 274) zeigt den Versuch, bei welchem Benzaldehyd unter den üblichen Bedingungen mit Sauerstoff einmal in einem Glasgefäss, ein anderes Mal in einem Bleigefäss gleicher Dimension zur Reaktion gebracht wurde. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ist in beiden Fällen annähernd die gleiche. Die in 10 Minuten aufgenommenen Mengen Sauerstoff betragen im Glasgefäss 85, im Bleigefäss 80·4; die erreichten Höchstgeschwindigkeiten belaufen sich auf 10·4 bzw. 10·1 cm^3/Min.

Der katalytische Einfluss der Metalle auf die Autoxydation des Benzaldehyds kann auf eine blosse Oberflächenwirkung durch Blockierung aktiver Stellen nicht zurückgeführt werden. Es muss angenommen werden, dass das Metall in chemischer Reaktion den Benzaldehyd oder aus ihm entstehende Zwischenreaktionsprodukte an der weiteren Beteiligung am Umsatz mit Sauerstoff hindert.

Moureu und Dufraisse[1]) nehmen an, dass ein Stoff, welcher oxydationsfeindliche Wirkung hat, selbst der Autoxydation fähig sein muss. Das aus dem Ausgangsprodukt entstehende Peroxyd reduziert sich mit dem aus dem Katalysator entstehenden unter Rückbildung von freiem Sauerstoff:

$$A \cdot O_2 + B \cdot O_2 = A + B + 2O_2, \qquad \text{(I)}$$

wenn A das Molekül des Ausgangsstoffes und B das des negativen Katalysators darstellt. Im Falle der Autoxydation des Benzaldehyds wird das primär entstehende Benzoylwasserstoffsuperoxyd durch ein höheres Oxyd des Metalls reduziert.

[1]) Moureu und Dufraisse, loc. cit.

Nach Gleichung (I) wird durch den gegenseitigen Umsatz der Peroxyde der Katalysator *B* zurückgebildet und kann erneut in Reaktion treten. Daneben ist folgende Reaktion denkbar:

$$AO_2 + B = AO + BO. \qquad \text{(II)}$$

Das Benzoylwasserstoffsuperoxyd wird durch anwesendes Metall zu Benzoesäure reduziert unter gleichzeitiger Bildung von Metalloxyd. Im Sinne von Gleichung (II) ist es verständlich, dass Eisenoxyd unwirksam ist. Es vermag keine reduzierende Wirkung auszuüben, da es eine beständige Oxydationsstufe des Eisens darstellt. Bei dem Reaktionsmechanismus gemäss (II) wird der negative Katalysator *B*,

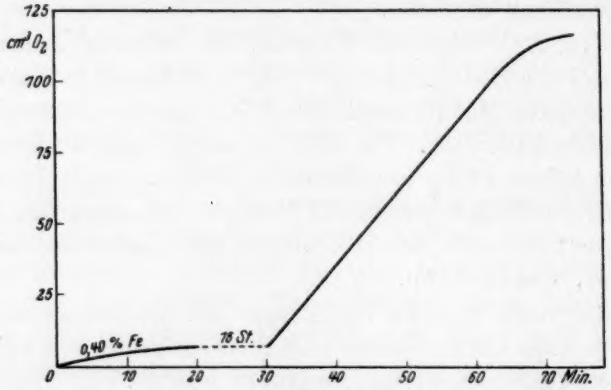


Fig. 12. Autoxydation von Benzaldehyd bei Gegenwart von Blei.

da er sich aus der beständigen Oxydationsstufe *BO* nicht zurückbilden kann, verbraucht. Nach einer gewissen Zeit verschwindet die oxydationshemmende Wirkung der Metall-Benzaldehyddispersionen, so dass die Reaktion ihre ursprüngliche Geschwindigkeit nahezu wieder erreicht.

Die oxydationshemmende Wirkung wird durch die in geringen Mengen entstehenden peroxydischen Oxydationsprodukte vernichtet. Eine Eisen-Benzaldehydlösung wurde, wie früher beschrieben, der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt. Nach Ablauf von 40 Minuten hat diese Lösung 7 cm³ Sauerstoff aufgenommen (Fig. 12). Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Sauerstoffeinwirkung unterbrochen, erneut evakuiert und der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt. Nach einer Unterbrechung von 16 Stunden wurde der Stickstoff abgesaugt und erneut Sauerstoff aufgefüllt. Die oxydationshemmende Wirkung ist

nahezu verschwunden, die Sauerstoffaufnahme erreicht jetzt eine Geschwindigkeit von 3 cm^3/Min. Da freier Sauerstoff nicht vorhanden war, muss diese Wirkung den in der flüssigen Phase entstandenen Oxydationsprodukten zukommen. Ein Versuch ergab, dass zu Beginn der Oxydation zugemischte Benzoesäure die Wirkung des negativen Katalysators nicht zerstört. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Blei-Benzaldehyddispersion wird durch Zusatz von 10% Benzoesäure nicht beschleunigt.

Mischt man jedoch der Dispersion Benzoylperoxyd zu, von dem früher festgestellt worden ist, dass es stark reaktionsbeschleunigend

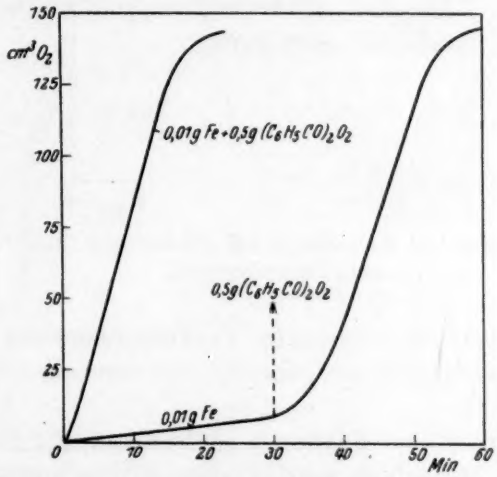


Fig. 13. Autoxydation von Benzaldehyd bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Benzoylperoxyd.

wirkt, so wird die Wirkung des negativen Katalysators unmittelbar aufgehoben.

Bei dem Versuch, dessen Ergebnis Fig. 13 und 14 wiedergeben, ist dem Benzaldehyd, welcher 0·01 g *Fe* enthält, 0·5 g Benzoylperoxyd zu Anfang zugesetzt worden. Die Oxydation verläuft gegenüber der des reinen Benzaldehyds mit unverringerter Geschwindigkeit. Nach 10 Minuten sind 81·0 cm^3 O_2 aufgenommen, die Höchstgeschwindigkeit beträgt 9·1 cm^3/Min.

Eine zweite Menge Benzaldehyd, welche wiederum 0·01 g *Fe* enthielt, wurde zunächst ohne Zusatz von Benzoylperoxyd oxydiert. Nach einer Versuchsdauer von 30 Minuten beträgt die Sauerstoffaufnahme

2·4 cm³. Nunmehr wurden 0·5 g Benzoylperoxyd zugesetzt. Die Geschwindigkeit nimmt sofort stark zu und erreicht nach 15 Minuten ein Maximum bei 7·5 cm³/Min.

Aus den Versuchen geht hervor, dass sich durch chemische Wechselwirkung zwischen dem Peroxyd, das sich zu Beginn der Oxydation bildet und den Vorgang positiv katalysiert, und dem als negativer Katalysator wirkenden kolloidalen Metall, chemische Umsätze

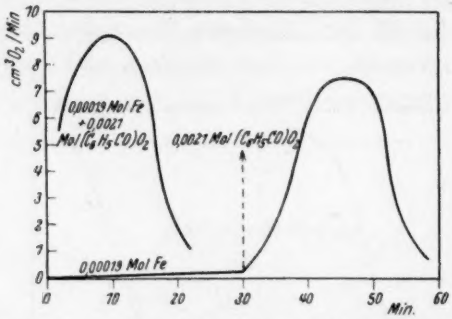


Fig. 14. Autoxydation von Benzaldehyd bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Benzoylperoxyd.

vollziehen, welche nach genügender Reaktionsdauer zur Zerstörung des negativen Katalysators und seiner oxydationshemmenden Wirkung führen.

Durch Wieland und Franke[1]), sowie Kuhn und Meyer[2]) und Warburg[3]) ist beobachtet worden, dass Verbindungen des zweiwertigen Eisens Autoxydationsvorgänge sehr stark zu beschleunigen vermögen. Kuhn und Meyer finden, dass sich Benzaldehyd, dem man eine wässerige Lösung von Ferrochlorid zusetzt, mit erhöhter Geschwindigkeit autoxydiert. Dabei färbt sich die Lösung blutrot, was offensichtlich auf Bildung einer Additionsverbindung von Eisensalz und Benzaldehyd zurückzuführen ist. Bei einem eigenen Versuch wurden wie bisher 5 cm³ Benzaldehyd verwandt. In einem Leerversuch wurde zunächst ohne Zusatz die Sauerstoffaufnahme lediglich bei Anwesenheit von 10 cm³ Wasser beobachtet. Bei einem zweiten Versuch wurde an Stelle des Wassers eine wässerige Lösung von Ferrochlorid, welche in 10 cm³ 0·035 g Ferrochlorid enthielt, zugefügt.

---

[1]) Wieland u. Franke, loc. cit. [2]) Kuhn u. Meyer, loc. cit. [3]) Warburg, siehe unter anderem Bioch. Z. **146**, 380. 1924.

Tabelle 7.

	Aufgenommener Sauerstoff nach 10 Min. in cm³	Höchstgeschwindigkeit in cm³/Min.
Benzaldehyd + 10 cm³ H_2O	80·6	9·3
„ + 10 cm³ H_2O + $FeCl_2$	105·1	15·2

Die Autoxydation hat eine starke Beschleunigung erfahren bei Anwesenheit von 1 Mol $FeCl_2$ auf 170 Mol Benzaldehyd (Fig. 15 und 16).

Bei diesen Versuchen wird auch die von KUHN und MEYER beobachtete blutrote Färbung festgestellt.

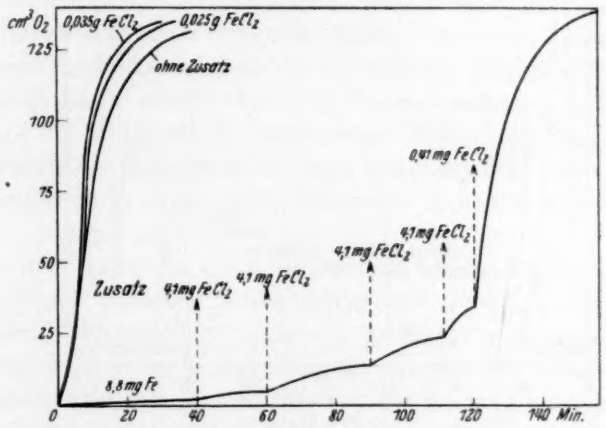


Fig. 15.
Autoxydation von Benzaldehyd bei gleichzeitiger Anwesenheit von $FeCl_2$ und Fe.

Es besteht nach dem bisherigen Befund ein grundsätzlicher Unterschied bezüglich des Verhaltens gegenüber den Autoxydationsvorgängen zwischen metallischem Eisen einerseits und Eisen(2)salz. Ersteres vermag die Oxydation stark zu hemmen, letzteres wirkt in positiver Richtung. Es war von Interesse zu untersuchen, wie sich beide Zusätze, Eisen und Eisen(2)salz bei gleichzeitiger Anwesenheit während der Autoxydation gegenseitig beeinflussen.

Zu diesem Zweck erfuhr das Reaktionsgefäss eine Änderung. Neben dem eigentlichen Kolbenhals, durch den bisher die Einführung der flüssigen und gasförmigen Reaktionsteilnehmer erfolgte, wird an den Kolben eine graduierte Messröhre mit 5 cm³ Inhalt angeschmolzen,

welche gegen das Reaktionsgefäss durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. Diese Abänderung gestattet, nach Stillegung der Schüttelbewegung durch die Messbürette Zusätze zu machen, ohne den Oxydationsvorgang durch die Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr stören zu müssen.

In dieser Anordnung wurden nun 5 cm³ Benzaldehyd, welche 8·8 mg *Fe* enthielten, mit 5 cm³ Wasser überschichtet und mit Sauerstoff geschüttelt. Die Reaktion zeigt die früher beobachtete starke Hemmung. Nach 40 Minuten sind 2·0 cm³ Sauerstoff aufgenommen

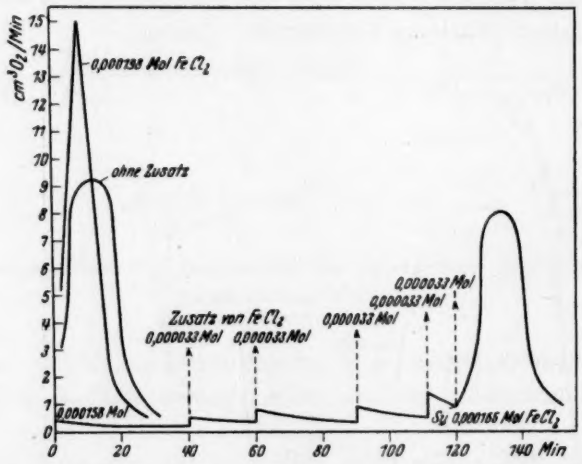


Fig. 16.
Autoxydation von Benzaldehyd bei gleichzeitiger Anwesenheit von $FeCl_2$ und *Fe*.

worden. Nun werden durch die Messbürette 1 cm³ einer 0·41 %igen $FeCl_2$-Lösung — d. h. 0·000033 Mol $FeCl_2$ — eingefüllt.

Die Reaktion erfährt eine geringe Beschleunigung, um nach kurzer Zeit wieder mit der ursprünglichen Geschwindigkeit zu verlaufen. Durch schrittweisen Zusatz von je 0·000033 Mol $FeCl_2$ lässt sich diese Beschleunigung dauernd steigern, bis beim fünften Male, also nach Zusatz von insgesamt 0·000165 Mol die Geschwindigkeit besonders stark wächst und der Oxydationsgeschwindigkeit des Benzaldehyds mit wässeriger Phase ohne Zusatz von *Fe* nahezu gleichkommt.

Die oxydationshemmende Wirkung von 0·000158 Mol *Fe* wird durch Zusatz von 0·000165 Mol $FeCl_2$ nahezu kompensiert. Da die

Tabelle 8.

	Höchstgeschwindigkeit cm^3/O_2/Min.
Benzaldehyd + 0·000158 Mol Fe + 5 cm^3 H_2O . .	0·4
„ nach Zusatz von 0·000033 Mol $FeCl_2$.	0·5
„ „ „ „ 0·000066 „ „ .	0·8
„ „ „ „ 0·000099 „ „ .	0·8
„ „ „ „ 0·000132 „ „ .	1·4
„ „ „ „ 0·000165 „ „ .	8·1

Vorgänge sich in zwei flüssigen Phasen abspielen — das Fe befindet sich im Benzaldehyd, das $FeCl_2$ im Wasser — ist, wenn es sich bei diesem Versuch um eine Reaktion zwischen äquimolaren Mengen Eisen und Eisenchlorür handelt, nicht zu erwarten, dass diese Übereinstimmung quantitativ erfüllt wird. Der Versuch zeigt, dass sich die Wirkung von in Benzaldehyd zerstäubtem Eisen und Eisenchlorür auf den Vorgang der Autoxydation dann kompensieren, wenn sie grössenordnungsmässig in äquimolaren Mengen — d. h. 1 Mol Eisen auf 1 Mol $FeCl_2$ — zugegen sind.

Die bei Zusatz von $FeCl_2$ auftretende tiefrote Farbe deutet darauf hin, dass sich zwischen Benzaldehyd und $Fe^{\cdots}$-Ion eine Additionsverbindung bildet, durch welche der Sauerstoff mit vergrösserter Geschwindigkeit auf den Benzaldehyd übertragen wird. Diese Sauerstoffaktivierung wird von MANCHOT[1]) mit der Bildung einer hohen unbeständigen Oxydationsstufe des Eisens erklärt, welche beim Übergang in eine niedere unbeständige Wertigkeitsstufe den Sauerstoff auf andere Moleküle überträgt. Solche Peroxyde des Eisens werden von mehreren Autoren[2]) als Produkte der Oxydation angenommen. Die gegenseitige Beeinflussung von metallischem Eisen und Eisenion kann dadurch zustande kommen, dass FeO_2 oder FeO_3 mit Eisen unter Bildung von FeO oder Fe_2O_3 reagiert. Ist alles wirksam metallische Eisen auf diesem Wege in Eisenoxyd umgewandelt, so bewirkt ein weiterer Zusatz von $FeCl_2$ eine starke Beschleunigung der Autoxydation.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche liefern experimentelle Ergebnisse, bezüglich der Einwirkung von Eisen und Eisenion auf die Autoxydation des Benzaldehyds, welchen auf Grund des vor-

[1]) MANCHOT, Z. anorg. Ch. **27**, 404. 1901. [2]) Siehe GMELIN-KRAUT, Nr. 59: Eisen, S. 95. 1929.

liegenden Materials eine endgültige Theorie nicht zugrunde gelegt werden kann. Eine Anwendung der von MANCHOT u. a. vertretenen Peroxydtheorie, oder der von WIELAND begründeten Anschauung über die Wasserstoffaktivierung, auf die experimentellen Ergebnisse, kann erst dann mit Erfolg geschehen, wenn über die Natur der bei der Benzaldehydoxydation mit Ferroion entstehenden Verbindung Klarheit geschaffen ist.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit wird die Wirkung verschiedener Zusätze, deren Fähigkeit, die Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu hemmen, aus früheren Mitteilungen der Verfasser bekannt ist, auf die Autoxydation des flüssigen Benzaldehyds ausgedehnt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die verschiedenartigen Reaktionsbedingungen es nicht gestatten, die beobachteten Erscheinungen vorbehaltlos auf die Vorgänge im Vergasermotor zu übertragen.

Die Oxydation des Benzaldehyds mit Sauerstoff erreicht bei der benutzten Versuchsanordnung nach Ablauf einer Induktionsperiode, während der sich ein positiver Katalysator mit Peroxydcharakter bildet, eine Geschwindigkeit von 10 cm^3 Sauerstoffaufnahme je Minute.

Durch Zusatz von Benzoesäure wird diese Induktionsperiode verlängert und die Höchstgeschwindigkeit verringert. Setzt man zu Beginn der Oxydation Benzoylperoxyd zu, so wird die Induktionszeit abgekürzt, die Höchstgeschwindigkeit erheblich gesteigert.

Sind dem Benzaldehyd organische Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung beigemengt, so erfährt die Reaktion eine Verlangsamung. Die verlangsamende Wirkung der Zusätze nimmt in folgender Reihenfolge zu: Benzol, Hexan, Aceton, Cyclohexan, Äther, Cyclohexen, Äthylalkohol. Benzylalkohol und Bleitetraäthyl setzen die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab.

Werden Blei, Eisen und Zinn durch hochfrequente Entladung in Benzaldehyd dispergiert, so zeigen die entstehenden schwarzgefärbten Sole eine stark verminderte Oxydationsfähigkeit. Es kann gezeigt werden, dass diese Erscheinung nicht auf eine Kondensation oder Umlagerung des Benzaldehyds im elektrischen Feld zurückzuführen ist; denn die Zerstäubung von Graphit in Benzaldehyd hat auf die Oxydationsfähigkeit des Benzaldehyds keinen Einfluss.

Die durch das Metall hervorgerufene oxydationshemmende Wirkung wird bei Zusatz von Metalloxyd nicht beobachtet, ist also an den metallischen Zustand gebunden.

Mit einer Vergiftung der aktiven Oberfläche des verwendeten Glasgefässes kann die negative Katalyse der zerstäubten Metalle nicht erklärt werden, da die Autoxydation in einem Bleigefäss mit unverminderter Geschwindigkeit verläuft.

Durch die bei der Oxydation in geringen Anteilen entstehenden Peroxyde wird die Wirkung des zerstäubten Metalls nach längerer Versuchsdauer zerstört. Zu Beginn des Versuchs vorhandenes Benzoylperoxyd vernichtet die oxydationshemmende Wirkung des Metalls gleichfalls.

Durch Zusatz von Eisen(2)salzen wird die Autoxydation des Benzaldehyds stark beschleunigt. Die oxydationshemmende Wirkung des metallischen Eisens kann durch Zusatz von Ferrosalz schrittweise aufgehoben werden und ist kompensiert, wenn Eisen und Ferrosalz in nahezu äquimolaren Mengen vorhanden sind.

Über die Einstellung des Wassergasgleichgewichts unter dem Einfluss elektrischer Durchladungen bei vermindertem Druck.

Von

Kurt Peters und Hans Küster.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 30.)

Bei der Durchladung strömender Kohlensäure-Wasserstoffgemische werden die unter verschiedenen Bedingungen sich einstellenden Gleichgewichte aus Gasanalysen ermittelt, die Temperaturen in der Entladungsbahn gemessen und Vergleiche mit den thermodynamisch berechneten Wassergasgleichgewichten angestellt.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit aus dem hiesigen Institut[1]) ist darüber berichtet worden, dass unter der Einwirkung elektrischer Entladungen bei vermindertem Druck gewisse Gasreaktionen mit grossen Ausbeuten und bei rasch strömendem Gas mit guter Energieausnutzung durchgeführt werden können. Die komplizierten Verhältnisse bei der elektrischen Durchladung kohlenwasserstoffhaltiger Gase, die in der grossen Mannigfaltigkeit der möglichen und nebeneinander verlaufenden Reaktionen bedingt sind, machen es sehr schwierig, einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen. Im besonderen ist eine Trennung dieser „elektrischen" Reaktionen von den rein „thermischen" nur schwer durchzuführen, weil in der elektrischen Durchladung thermische und Elektronenstossreaktionen sich überlagern. Der Reaktionsmechanismus, der bei Kohlenwasserstoffen kompliziert ist, musste bei der Durchführung einfacherer Gasumsetzungen viel klarer zu erkennen sein. Bei der Kohlensäurespaltung in Kohlenoxyd und Sauerstoff, die zuerst herangezogen wurde, störte eine starke Rückvereinigung des Kohlenoxyds und Sauerstoffs zu Kohlensäure ausserhalb der Entladungsbahn[2]). Die Reaktion

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 10{\cdot}4 \text{ kcal},$$

[1]) Franz Fischer und Kurt Peters, Über die Einwirkung elektrischer Entladungen auf kohlenwasserstoffhaltige Gase bei vermindertem Druck [Z. physikal. Ch. (A) **141**, 180. 1929]. [2]) Über diese Versuche wird gesondert berichtet.

die wegen der grossen praktischen Bedeutung des Wassergasgleichgewichts schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist[1]), erwies sich als geeigneter und ermöglichte einen unmittelbaren Vergleich des thermisch berechenbaren Gleichgewichts mit dem „elektrischen". Wie frühere Versuche schon ergeben haben[2]), sind bei einer mittleren Gastemperatur von rund 300° C in der verwendeten Art der elektrischen Durchladung Gleichgewichtseinstellungen zu erreichen, die rein thermisch Temperaturen bis zu 2300° C entsprechen.

Versuchsanordnung.

Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, zur Reinigung über Adsorptionskohle geleitet, die mit flüssiger Luft gekühlt war und in einem 120 Liter fassenden Gasometer mit Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit mit Kohlensäure aus einem Kippschen Apparat gemischt. Nach 12 Stunden wurde das Ausgangsgas analysiert, das nach dieser Zeit eine konstante Zusammensetzung aufwies. Die Gemische enthielten nur 0·1 bis 0·3% Kohlenoxyd und Sauerstoff und 1 bis 2% Stickstoff. Die Ausgangsgase wurden durch eine Gasuhr gemessen, durchströmten ein Druckausgleichsmanometer und ein Nadelventil und wurden hinter den Elektroden tangential in das Durchladungsrohr eingeleitet. Durch einen Stutzen in der Mitte des Rohres wurde das Reaktionsgas mit Hilfe einer Gaede-Pumpe abgesaugt. Strömungsgeschwindigkeit und Druck wurden durch das Einlassventil und Schliffhähne vor der Pumpe eingestellt. Quecksilbermanometer waren am Einleitungsrohr und Absaugstutzen angeschlossen und gestatteten eine genaue Kontrolle des Druckes. Zur Entfernung der Hauptmenge des bei der Reaktion entstehenden Wasserdampfes war der Pumpe ein auswechselbares *U*-Rohr mit Chlorcalcium vorgeschaltet. Hinter der Pumpe wurde das Reaktionsgas ins Freie geleitet bzw. durch ein *T*-Stück Proben in Hempelbüretten zur Analyse abgezogen.

Die in früheren Veröffentlichungen[3]) beschriebenen Durchladungsröhren waren aus Geräteglas gefertigt und hatten bei einem Durchmesser von 50 mm eine Länge von 60 cm. Die Versuchsreihen

---

[1]) Literaturzusammenstellung siehe z. B. H. Bahr, Die Reduktion der Kohlensäure (Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 8, 219). [2]) K. Peters, Brennstoff-Chemie **10**, 441. 1929. [3]) Franz Fischer und Kurt Peters, Brennstoff-Chemie **10**, 108. 1929. Z. physikal. Ch. (A) **141**, 185. 1929.

1 bis 3 wurden mit massiven Scheibenelektroden aus V_2A-Stahl, die späteren Reihen ausschliesslich mit wassergekühlten Hohlelektroden aus Messing ausgeführt. Der Elektrodenabstand betrug 40 cm, in Reihe 2 nur 30 cm. Eine der Elektroden war, wie auch eine Sekundärklemme des Transformators, geerdet und konnte durch Leitungswasser direkt gekühlt werden. Die Anordnung zur Kühlung der zweiten Hohlelektrode zeigt Fig. 1. Durch das Rohr *G* wird Luft eingeleitet, die, bei *M* ausströmend, im Heber *F* etwa 1 m hoch in Blasen emporsteigt und Kühlwasser, das bei *E* aus der Elektrode *C* austritt, über

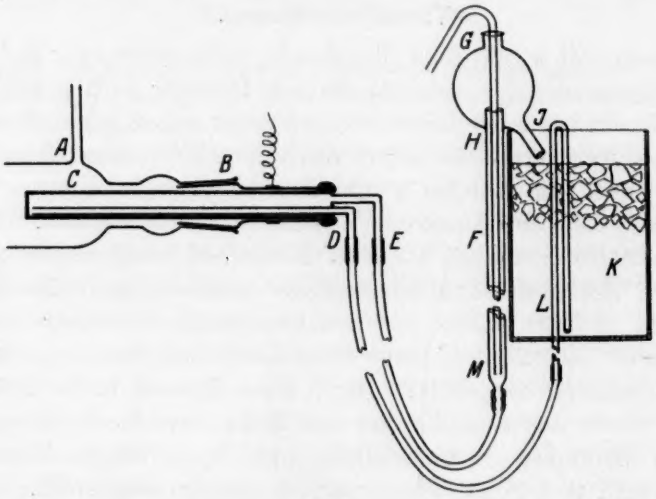


Fig. 1.

den Sperring *H* mit hochreisst. Aus dem Heberkopf fliesst das Wasser durch *J* in den hochspannungssicher gegen Erde isolierten Stutzen *K* ab, wird durch Eis gekühlt und strömt durch das Heberohr *L* im Kreisstrom durch *D* der Elektrode *C* wieder zu.

Der Strom wurde einer Phase der städtischen Drehstromleitung mit 220 Volt und 50 Perioden entnommen und durch einen Öltransformator mit dem Übersetzungsverhältnis 220:10000 auf die erforderliche Spannung gebracht. In den Primärkreis waren Präzisions-Ampere-, -Volt- und -Wattmeter zur Strommessung und eine Drosselspule zur Regulierung der Belastung eingeschaltet. Die Entladung hatte bei einem Druck von 30 bis 50 mm *Hg* das Aussehen eines fahlblauen, kontinuierlichen Bandes, dessen Querschnitt mit steigender Belastung zunahm, das Rohr aber nicht ganz anfüllte.

Versuche.

Von den Reaktionsbedingungen waren veränderlich Stromstärke und Spannung, Strömungsgeschwindigkeit und Druck, die Konstruktion der Elektroden und deren Abstand sowie die Zusammensetzung des Ausgangsgases. Stromstärke und Spannung ergeben sich zwangsläufig durch Festlegung der Belastung, des Elektrodenabstandes und des Druckes. Unabhängig hiervon konnten die Strömungsgeschwindigkeiten und die Zusammensetzung der Ausgangsgase variiert werden. Durch fortschreitende Veränderung einzelner Faktoren bei gleichzeitiger Konstanz der übrigen wurden mit dem System Kohlensäure—Wasserstoff eine grosse Anzahl Versuche ausgeführt, deren wesentliche Ergebnisse im folgenden dargestellt sind.

Belastung und Umsatz.

(Vgl. Fig. 2.)

Zunächst wurde in einigen Versuchsreihen die Einstellung des Wassergasgleichgewichts bei wechselnden Belastungen der Durchladungsröhre untersucht und der Umsatz aus den Analysenwerten des Endgases nach der Gleichung

$$\frac{\text{Prozent } CO}{\text{Prozent } CO_2 + \text{Prozent } CO} \cdot 100 = \text{Prozent Umsatz}$$

berechnet. Die im Primärkreis des Transformators am Wattmeter abgelesene Energie in Kilowatt ist ohne Berücksichtigung des Transformatorwirkungsgrades einheitlich als „Belastung" den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt. Die Belastungswerte sind innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe bei konstantem Druck und konstanter Gaszusammensetzung der Stromstärke bzw. Stromdichte in der Röhre annähernd proportional, da die Elektrodenspannung sich unter diesen Bedingungen nicht ändert. Die in der Fig. 2 auf der Abszisse aufgetragenen Kilowatt stellen somit gleichzeitig einen Massstab für die sekundären Stromstärken bzw. Stromdichten dar.

In den drei ersten Versuchsreihen, deren Ergebnisse durch die Kurven 1, 2 und 3 wiedergegeben sind, wurde ein Kohlensäure-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 1:1 verwendet. Die Umsatzkurven steigen allgemein mit wachsender Belastung anfangs steil an und nähern sich dann von einer bestimmten Belastung ab langsam konstanten Werten. Eine grössere Ausbeute ist durch Erhöhung der Energiezufuhr über diesen „Sättigungsstrom" hinaus nicht zu erreichen. In Versuchs-

reihe 1 war der Abstand der massiven Elektroden 40 cm, in Versuchsreihe 2 30 cm. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist der Einfluss dieser Veränderung gering; nur der mittlere Teil der Kurve ist zugunsten des Energieaufwandes etwas nach links verschoben. Aus diesem Ergebnis ist zu schliessen, dass auf dem kurzen Weg von der

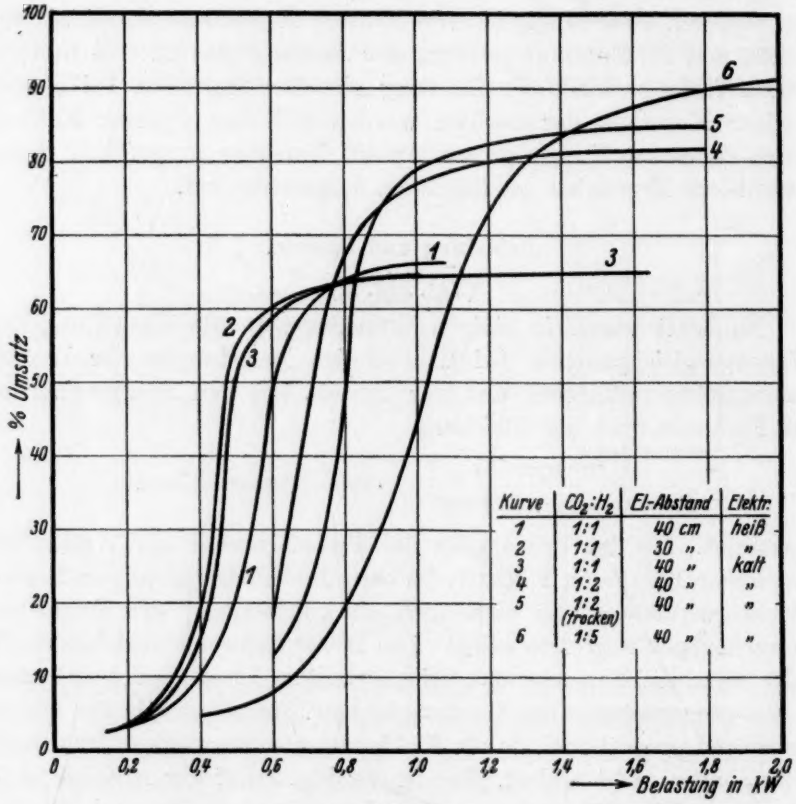


Fig. 2.

Elektrode bis zum Absaugestutzen alle Gasteilchen der Durchladung ausgesetzt werden, was auf eine intensive Durchwirbelung des Gases infolge der tangentialen Anordnung der Zuführungsrohre und auf eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit bei dem verminderten Druck zurückzuführen ist. Der geringe Unterschied ist durch eine Veränderung der Spannung und Stromstärke infolge der Verkürzung des Elektrodenabstandes bei gleichem Wattverbrauch zu erklären.

Die Elektroden kamen hierbei je nach Belastung mehr oder weniger zum Glühen, so dass es nicht ausgeschlossen schien, dass sich an ihrer Oberfläche thermische Reaktionen abspielten. Um diese Möglichkeit auszuschliessen, wurde eine Versuchsreihe mit den vorstehend beschriebenen wassergekühlten Hohlelektroden aus Messing ausgeführt. Der Einfluss der Elektrodenkühlung macht sich, wie aus der Lage und Form der Kurve 3 hervorgeht, nur wenig bemerkbar. Alle weiteren Versuche wurden mit kalten Elektroden bei einem Abstand von 40 cm durchgeführt.

Der Sättigungswert wird durch eine Veränderung des Elektrodenabstandes und durch Elektrodenkühlung nicht beeinflusst, wohl aber durch eine Veränderung der Gaszusammensetzung. Die Versuchsreihen 4 und 5 wurden mit einem Gemisch von 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserstoff, Reihe 6 mit einem Ausgangsgemisch 1:5 ausgeführt. Die Form der zugehörigen Kurven entspricht denen der Reihe 1 bis 3. Der maximale Umsatz nimmt mit steigendem Wasserstoffgehalt im Ausgangsgas zu und erreicht beim Gemisch 1:5 über 90%. Die Höchstwerte werden jedoch erst bei bedeutend höheren Belastungen erzielt. Die den Kurven 4 und 6 entsprechenden Versuchsreihen sind zahlenmässig in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Belastung und Umsatz. Kalte Elektroden, Abstand 40 cm; Gasdurchsatz 100 Liter/Std.; Aufenthaltszeit 0·36 Sekunden; Druck 30 mm.

Versuch Nr.	Ausgangsgas $CO_2:H_2$	Kilowatt	Kilovolt	Endgas			Prozent Umsatz	Prozent Nutzeffekt	Temperatur °C	
				Prozent CO_2	Prozent CO	Prozent H_2			gem.	ber.
54	1:2	0·60	3·91	29·0	6·8	61·8	19·0	0·59	—	310
55		0·80	3·86	15·0	29·5	53·1	66·3	1·54	—	710
56		1·00	3·91	10·8	36·5	50·1	77·2	1·34	—	890
57		1·20	3·86	9·7	38·1	49.9	79·7	1·23	—	935
58		1·52	3·91	9·0	38·8	49·7	81·2	0·99	—	960
59		1·80	3·95	8·9	39·1	50·0	81·5	0·84	—	965
115	1:5	0·40	4·18	15·5	0·8	82·0	4·9	0·11	510	135
116		0·70	4·09	14·4	2·0	81·7	12·2	0·15	660	205
117		1·00	4·00	9·7	7·6	81·1	43·9	0·38	780	390
110		1·20	3·91	5·4	14·6	77·4	73·0	0·43	820	612
118		1·30	3·91	3·7	14·9	78·9	80·0	0·54	880	670
119		1·60	4·00	1·7	17·2	78·5	91·0	0·50	930	895
120		1·80	4·00	2·2	17·0	78·1	88·5	0·43	952	825
121		2·00	4·09	1·6	16·6	78·2	91·2	0·40	1005	890

Druck und Umsatz.

Die bei konstanter Belastung und Strömungsgeschwindigkeit ausgeführten Versuche, bei denen der Druck von 20 auf 60 mm *Hg* gesteigert wurde, enthält Tabelle 2. Da die Reaktion ohne Volumänderung vor sich geht, ist nach dem Massenwirkungsgesetz eine weitgehende Unabhängigkeit der Umsetzung vom Druck vorauszusehen. Es ergab sich auch, dass der Umsatz im Druckbereich von 20 bis 60 mm *Hg*, in dem die Entladung im wesentlichen den Charakter einer Glimmentladung hat, mit rund 65% nahezu konstant blieb. Ein geringer Einfluss ist jedoch vorhanden; als Maximalwert wurde 67·2% Umsatz bei 30 mm Druck erzielt und in den folgenden Versuchen dieser Druck beibehalten.

Tabelle 2. Druck und Umsatz. Gasgemisch: $CO_2:H_2=1:1$; Strömungsgeschwindigkeit 23 Liter/Std.; Belastung 0·84 kW.

Versuch Nr.	Spannung Kilovolt	Druck mm *Hg*	Endgas			Prozent Umsatz	Prozent Nutzeffekt
			Prozent CO_2	Prozent CO	Prozent H_2		
13	2·41	20	25·1	44·6	23·6	64·0	0·5
14	2·73	30	24·8	50·7	22·3	67·2	0·5
15	3·18	40	25·0	50·0	23·2	66·7	0·5
16	3·73	50	25·8	48·4	24·3	65·2	0·5
17	4·14	60	26·6	47·0	24·7	63·9	0·5

Strömungsgeschwindigkeit und Umsatz.

Um Anhaltspunkte zu bekommen, mit welcher Geschwindigkeit die Einstellung des Gleichgewichtes in der Entladung vor sich geht, wurden Versuche mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ausgeführt, die einer Verkürzung der Aufenthaltszeiten des Gases im Entladungsraum gleichkommen. Diese ergeben sich angenähert aus dem Durchmesser der Röhre d cm, dem Abstand der Elektroden a cm, dem Durchsatz in l/h, dem Gasdruck p in Millimeter *Hg* und der Gastemperatur $t°$ C zu:

$$\frac{273 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 3{\cdot}14}{760 \cdot 1000 \cdot 4} \cdot \frac{d^2 \cdot a \cdot p}{l/h \cdot (273 + t)} = \frac{1{\cdot}015 \cdot d^2 \cdot a \cdot p}{l/h \cdot (273 + t)} \text{ sec.}$$

(Die mittlere Temperatur des Gases wurde mit 300° C angenommen, vgl. S. 295.)

In der Versuchsreihe 8 (Tabelle 3) wurde die Strömungsgeschwindigkeit von 25 auf 190 Liter/Std. und schliesslich in Versuch 33 auf

Tabelle 3. Strömungsgeschwindigkeit und Umsatz.

Versuch Nr.	Kilovolt	Liter/Std.	Aufenthaltszeit Sek.	Endgas Prozent CO_2	Endgas Prozent CO	Endgas Prozent H_2	Prozent Umsatz	Prozent Nutzeffekt
Ausgangsgas 1 CO_2 : 1 H_2; Belastung 1·00 Kilowatt; Druck 30 mm Hg								
25	3·86	25	2·5	28·9	38·7	29·5	57·3	0·37
26	4·05	75	0·82	24·8	46·1	27·2	65·0	1·27
27	4·14	120	0·51	25·6	43·7	28·2	63·1	1·97
28	4·23	160	0·39	24·8	46·2	27·4	65·0	2·71
29	4·32	190	0·32	24·6	46·0	27·8	65·2	3·22
33	5·68	540	0·19	28·5	41·3	28·0	59·2	8·48
Ausgangsgas 1 CO_2 : 2 H_2; Belastung 1·05 Kilowatt; Druck 30 mm Hg								
62	4·00	85	0·73	5·7	27·0	38·0	82·5	0·83
52	3·77	100	0,62	8·6	37·8	51·6	81·4	1·20
61	4·09	132	0·47	6·1	27·1	39·8	81·6	1·27
60	4·18	170	0·36	9·0	34·9	51·3	79·5	1·60
63	4·95	528	0·16	8·3	36·6	52·6	81·5	4·91
64	5·68	710	0·15	9·5	34·4	53·4	79·4	6.56

540 Liter/Std. erhöht. Nach den oben mitgeteilten Ergebnissen musste zur Erzielung vergleichbarer Werte im Gebiete des „Sättigungsstromes" gearbeitet werden. Die Belastung wurde für diese Reihe

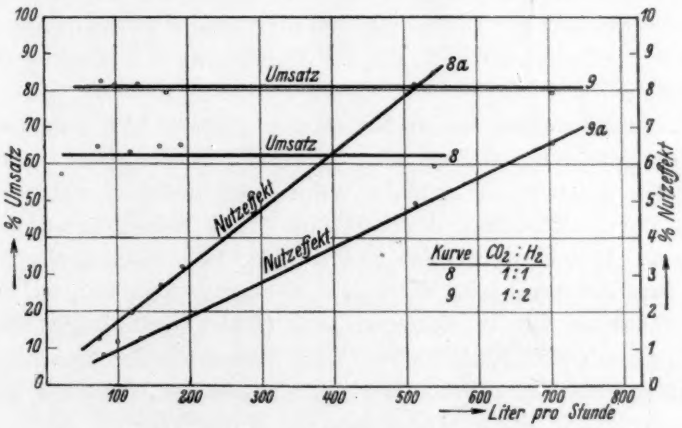


Fig. 3.

auf 1·0 kW gehalten. Wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, bleibt der Umsatz nahezu konstant, die Werte streuen nur wenig um die als Mittelwert gezogene Gerade 8.

Der Nutzeffekt, d. h. die theoretische Ausnützung der als Strom aufgewandten Energie, errechnet sich nun mit Hilfe der Wärmetönung der Reaktion nach der Gleichung

$$\frac{(\text{Prozent } CO_2 \text{ i. Ausggs.}) \cdot \text{Prozent Umsatz} \cdot l/h \cdot 464 \cdot 100}{100 \cdot 860 \cdot 100 \cdot \text{Kilowatt} \cdot 1000} = \frac{\text{Prozent } CO_2 \cdot \text{Prozent Umsatz} \cdot l/h}{1853 \cdot \text{Kilowatt} \cdot 100} \text{ Prozent Nutzeffekt.}$$

Bei relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten lag er bei den Versuchen unter 100 Litern zwischen 0·18 und 1·54%. In der Reihe 8 steigt er dagegen mit Vergrösserung des Gasdurchsatzes von 25 auf 540 Liter/Std. linear von 0·37 auf 8·48% an. Nach dem Verlauf der Kurve 8a ist zu erwarten, dass bei weiterer Vergrösserung der Strömungsgeschwindigkeit der Nutzeffekt zunächst weiterhin linear wächst.

In Versuchsreihe 9, für welche die Zusammensetzung des Ausgangsgases auf $1\,CO_2 : 2\,H_2$ eingestellt wurde, ist der Umsatz (Kurve 9) ebenfalls bei allen Versuchen nahezu konstant, mit rund 80% ist er aber bedeutend höher als der Umsatz der Reihe 8. Die Nutzeffekte (Kurve 9a) liegen auch hier wieder auf einer ansteigenden Geraden, doch erfolgt der Anstieg langsamer, so dass in Versuch 64 trotz grösserer Strömungsgeschwindigkeit (710 Liter/Std.) nur 6·6% Nutzeffekt erzielt wurden. Wie aus beiden Reihen hervorgeht, ist die kürzeste Einwirkungsdauer der Entladung von 0·19 bzw. 0·15 Sekunden sicher noch ein Vielfaches der Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich ist.

Um festzustellen, ob auch bei den grossen hier angewandten Strömungsgeschwindigkeiten die Belastung hoch genug war, um maximalen Umsatz zu erzielen, wurde anschliessend unter Beibehaltung der Bedingungen des Versuchs 33 die Belastung auf 1·6 kW gesteigert. Der Umsatz blieb mit rund 61% konstant, ein Beweis dafür, dass der ermittelte Wert des „Sättigungsstromes", wie er aus Fig. 2 abzulesen ist, in einem grossen Gebiet unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit bleibt. Eine Steigerung der Energiezufuhr über einen Grenzwert hinaus bewirkt, wie aus der Gleichung hervorgeht, lediglich ein lineares Absinken des Nutzeffekts.

Gaszusammensetzung und Umsatz.

Unter Konstanthaltung der Belastung 1·20 kW, der Strömungsgeschwindigkeit 100 Liter/Std. und des Druckes 30 mm wurden Versuche mit 5·2 bis 93·7% Kohlensäure im Ausgangsgas angestellt.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 4 nach dem Kohlensäuregehalt des Ausgangsgases geordnet und in Fig. 4 graphisch ausgewertet.

Tabelle 4. Gaszusammensetzung und Umsatz. Strömungsgeschwindigkeit 100 Liter/Std.; Belastung 1·20 kW; Druck 30 mm *Hg*; Aufenthaltszeit 0·62 Sekunden.

Versuch Nr.	Kilovolt	Ausgangsgas		Endgas			Prozent Umsatz	Prozent Nutzeffekt
		Prozent CO_2	Prozent H_2	Prozent CO_2	Prozent CO	Prozent H_2		
65	3·68	5·2	93·5	4·0	2·9	91·1	42·0	0·10
50	3·85	9·0	88·7	6·3	6·4	84·4	50·4	0·21
66	3·91	11·8	87·2	7·0	7·4	83·1	51·4	0·27
41	3·86	13·5	84·8	7·6	8·7	79·5	53·4	0·32
69	3·82	15·1	84·4	6·9	9·5	80·6	57·9	0·39
70	3·86	21·5	77·9	4·1	22·9	70·8	84·8	0·82
53	3·85	22·9	76·0	3·7	26·1	67·8	87·6	0·90
71	3·64	27·2	72·4	4·8	30·2	63·0	86·2	1·06
42	3·82	28·3	68·8	5·5	31·3	60·5	85·1	1·08
67	3·68	30·2	69·2	6·1	34·8	57·3	85·1	1·16
52	3·77	32·9	66·5	8·6	37·8	51·6	81·4	1·20
51	3·82	35·8	63·4	11·0	39·7	46·3	78·3	1·26
68	3·64	37·2	61·7	10·4	43·0	44·6	80·5	1·35
43	3·73	39·9	59·2	12·6	44·0	40·9	77·7	1·40
44	3·55	52·0	46·9	29·9	46·2	22·2	60·7	1·42
45	3·64	63·0	35·4	48·0	39·2	11·6	44·9	1·28
46	3·64	76·1	23·6	68·8	25·2	4·8	26·8	0·92
47	3·50	82·2	17·5	76·9	18·4	2·9	19·3	0·71
48	3·50	89·0	10·7	86·4	11·3	1·1	10·5	—
49	3·50	93·7	6·1	89·4	8·5	0·6	6·2	—

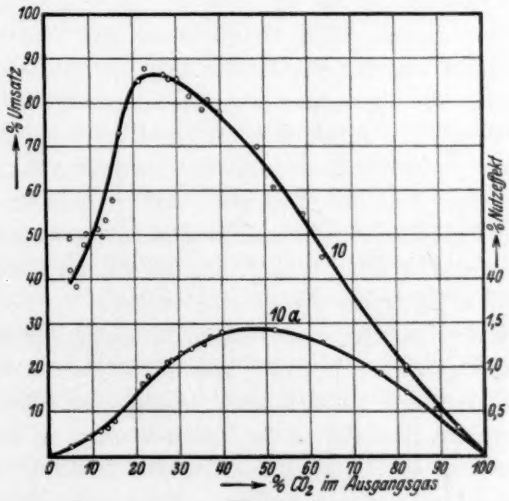


Fig. 4.

Die Umsatzkurve steigt bis zu 25% Kohlensäure steil an und fällt dann stetig bis 100% CO_2 auf 0 ab; der günstigste Umsatz liegt also unter diesen Versuchsbedingungen beim Mischungsverhältnis $1\,CO_2 : 3\,H_2$. Auf diese Erscheinungen wird weiter unten näher eingegangen. Im Bereich von 0 bis 20% CO_2 ist der Verlauf nicht genauer anzugeben, da die Punkte stark streuen. In die Fig. 4 sind ferner die Nutzeffekte als Kurve 10a eingetragen. Die Kurve steigt ungefähr symmetrisch von beiden Seiten an und hat ihr Maximum bei 50% CO_2 im Ausgangsgas.

Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Gleichgewichtseinstellung wurde durch eine Belastungskurve mit einem Kohlensäure-Wasserstoffgemisch 1:2 festgelegt, wobei das Gas vor der Durchladung in einer Waschflasche mit Glasfrittenboden durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Entfernung des Wasserdampfes, der bei den bisherigen Versuchen infolge der Speicherung des Gasgemisches über Wasser und durch die Messung in einer nassen Gasuhr bei Zimmertemperatur etwa 2% ausmachte, hatte eine geringe Verbesserung des Umsatzes bei höherer Belastung zur Folge, während bei geringerer Belastung die Ausbeuten ungünstiger ausfallen (vgl. Kurve 5 in Fig. 2).

Temperaturmessungen in der Entladungsbahn.

Die im vorstehenden erzielten hohen Umsätze entsprechen thermodynamisch Temperaturen bis zu 1300° C. Die Messung der Temperaturen im Durchladungsrohr, insbesondere die Temperatur in der Durchladungsbahn war für die Beurteilung der Entladungsvorgänge von Wichtigkeit. Die Messungen wurden mit einem *Pt-PtRh*-Thermoelement ausgeführt, das, durch ein dünnwandiges Quarzrohr geschützt, durch den Absaugestutzen in das Durchladungsrohr eingeführt wurde. Die kalte Lötstelle war mit Eiswasser auf 0° gehalten und mittels Kupferdraht mit einem Präzisionsmillivoltmeter verbunden. Die ganze Messanordnung war isoliert aufgestellt, um zu verhindern, dass das Thermoelement als geerdete Elektrode wirkte.

Die direkte Messung von Gastemperaturen mittels Thermoelement ist mit gewissen Fehlern behaftet. Durch Strahlung und Leitung fallen die Werte zu klein aus, Gasdiffusion durch das Schutzrohr und sekundäre Reaktionen an Platin können zu hohe Temperaturen vortäuschen, endlich wird das Schutzrohr des Thermoelements durch Elektronenbombardement erhitzt. Die angeführten Temperatur-

messungen geben trotz dieser möglichen Fehler, deren Grösse nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, wesentliche Anhaltspunkte für die Beurteilung der Vorgänge in der Entladungsröhre.

Tabelle 5. Temperatur in der Entladungsbahn.
Ausgangsgas $1\,CO_2 : 2\,H_2$; Anfangsdruck 30 mm *Hg*; ruhendes Gas.

Versuch Nr.	Kilowatt	Kilovolt	Druck mm *Hg*	Temperatur °C
93	1·20	4·73	42	910
94	1·52	4·73	45	1023
95	1·80	4·82	48	1100
96	2·00	5·00	49	1125

Die Versuche der Tabelle 5 sind mit ruhendem Gas bei einem Anfangsdruck von 30 mm *Hg* ausgeführt. Gemessen wurde bei der Durchladung die Druckzunahme und die Temperatur der Entladungsbahn. Da die Reaktion ohne Volumenänderung vor sich geht, konnte bei Vernachlässigung einer etwa auftretenden Dissoziation aus der Druckzunahme auf die mittlere Temperatur des Gases geschlossen werden. Unter Berücksichtigung des toten Raums in den Zuleitungsröhren, im Absaugstutzen und in der Verbindung bis zum Hahn vor der Pumpe, das etwa die Hälfte des eigentlichen Rohrvolumens ausmachte, errechnet sich die mittlere Gastemperatur aus der Druckdifferenz des Versuchs 96 mit 49 mm *Hg* gegen den Anfangsdruck bei Zimmertemperatur eine Zunahme der absoluten Temperatur auf annähernd das Doppelte, also auf etwa 300° C. Diese Temperatur war demnach anfangs zur Berechnung der Aufenthaltszeiten richtig geschätzt worden.

Die Temperatur in der Entladungsbahn erwies sich im Gegensatz zu den Angaben von anderer Seite[1]) als recht hoch. Bei einer Belastung von 1·2 kW wurden 900° C und bei 2·0 kW 1125° C gemessen. Da nun die mittlere Temperatur des Gases etwa 300° C betrug, muss auf der kurzen Entfernung von der Entladungsbahn bis zur Rohrwand ein sehr starkes Temperaturgefälle vorhanden sein. Für die Beurteilung der Gleichgewichtseinstellung ist dies insofern von Bedeutung, als man daraus ersieht, dass das durchladene Gas nur einen Weg von 1 bis 2 cm zurücklegen muss, um in Gebiete zu gelangen,

[1]) R. Seeliger, Physikal. Z. **27**, 732. 1926. W. H. Crew und E. O. Mulbert, Physic. Rev. (2) **30**, 124. 1927.

in denen die Geschwindigkeit der thermischen Gleichgewichtseinstellung schon sehr klein ist.

Die Abhängigkeit der Temperatur der Durchladungsbahn vom Druck und von der Strömungsgeschwindigkeit wurde in zwei Versuchsreihen ermittelt, deren Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengestellt sind. Der Druck wurde von 45 mm *Hg* auf 12 mm gesenkt; dabei fiel die Entladungstemperatur von 975° auf 750° C, also um 225° C. Bei einem Übergang zu noch kleineren Drucken müssen die Temperaturen noch wesentlich geringer werden, wie aus allen bekannten Messungen anderer Autoren hervorgeht. Seeliger, Crew und Mulburt[1]) haben z. B. Temperaturen von nur 30° bis 100° C nach mehreren Methoden bei Drucken unter 1 mm gemessen. Im Gegensatz zu dieser Druckabhängigkeit der Temperatur blieb bei einer Ermässigung der Strömungsgeschwindigkeit von 100 auf 23 Liter/Std. die Temperatur mit rund 900° C annähernd konstant.

Tabelle 6. Temperatur in der Entladungsbahn.
Ausgangsgas $1\,CO_2 : 4\,H_2$; Belastung 1·20 kW.

Versuch Nr.	Kilovolt	Liter/Stunde	Druck mm *Hg*	Aufenthaltszeit Sekunden	Temperatur °C
100	4·32	100	45	0·92	975
107	3·73	100	30	0·62	838
101	2·64	100	15	0·31	778
102	2·55	100	12	0·25	750
99	3·36	100	30	0·62	920
103	3·36	52	30	1·19	910
104	3·36	23	30	2·68	890

Gemessenes und thermodynamisch berechnetes Gleichgewicht.

Die Temperaturmessungen wurden zum Vergleich mit thermodynamisch berechneten Grössen herangezogen. Nach dem Nernstschen Satz wurde die thermische Abhängigkeit des Umsatzes für Ausgangsgemische mit 50% und 33% CO_2 berechnet (Fig. 5) und diese Werte zu den gemessenen Temperaturen, Belastungen und Umsätzen in Beziehung gebracht. Aus diesem Diagramm wurde für eine Anzahl von Versuchen die dem jeweils aus der Gasanalyse ermittelten Umsatz entsprechende Gleichgewichtstemperatur abgelesen und im Diagramm Fig. 6 gegen die angewandte Belastung aufgetragen. So ergaben sich

[1]) Siehe Fussnote S. 275.

z. B. für die Belastungsumsatzkurven 3 und 4 (Fig. 2) die entsprechenden Temperaturbelastungskurven 12 und 13.

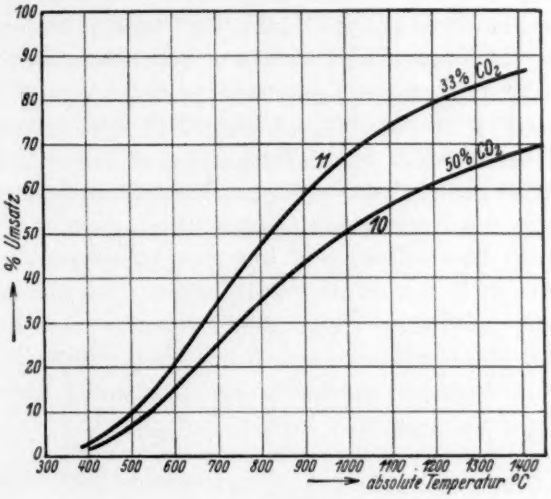


Fig. 5.

Wie auch aus Fig. 6 zu ersehen ist, bleibt das Wassergasgleichgewicht von einer bestimmten Belastung ab unverändert; grössere

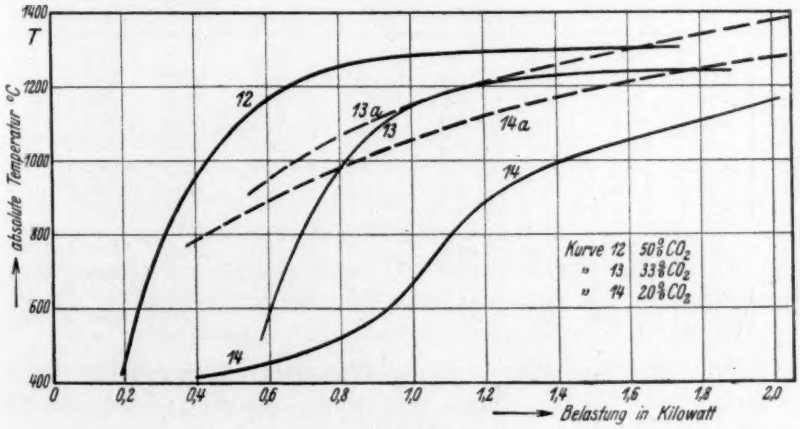


Fig. 6.

Umsätze, die höheren Gleichgewichtstemperaturen entsprechen, sind durch vermehrte Stromzufuhr nicht zu erzwingen.

Ausser den berechneten und durch Kurve 13 dargestellten Temperaturen sind für diese Versuchsreihe auch die in der Entladungsbahn gemessenen Temperaturen als Kurve 13a eingezeichnet und ferner für ein Gemisch $1CO_2:4H_2$ die berechneten und gemessenen Temperaturen als Kurven 14 und 14a aufgetragen. Bei diesem Gemisch liegen die gemessenen Temperaturen wesentlich höher als die aus den Analysen errechneten Gleichgewichtstemperaturen. Beim Gemisch 1:2 decken sich beide Temperaturen im Gebiet zwischen 1·0 und 1·2 kW. Dass bei noch höheren Kohlensäurekonzentrationen im Ausgangsgas die berechneten Temperaturen die der Entladungsbahn schliesslich übertreffen, geht aus einer weiteren Versuchsreihe (Tabelle 7) hervor, in der unter Variation des CO_2- und H_2-Gehaltes im Ausgangsgas mit einer konstanten Belastung von 1·20 kW gearbeitet wurde. Die hierbei aus den Gasanalysen ermittelten Umsätze und Nutzeffekte konnten ausserdem zur Ergänzung der Kurve im Diagramm Fig. 4 herangezogen werden.

Tabelle 7. Gemessene und thermodynamische berechnete Temperatur. Gasdurchsatz 100 Liter/Std.; Belastung 1·20 kW; Druck 30 mm Hg; Aufenthaltszeit 0·62 Sekunden.

Versuch Nr.	Kilovolt	Ausgangsgas		Endgas			Prozent Umsatz	Temperatur °C	
		Prozent CO_2	Prozent H_2	Prozent CO_2	Prozent CO	Prozent H_2		gem.	ber.
114	3·59	0·0	100·0	—	—	100·0	—	760	—
105	3·91	5·2	92·8	3·2	3·1	90·3	49·2	828	430
111	3·68	6·6	92·0	4·2	2·6	91·1	38·3	800	413
98	3·91	8·5	89·9	5·0	4·6	87·4	47·9	855	357
106	3·91	12·6	85·9	6·5	6·4	84·5	49·6	810	395
110	3·91	16·8	81·9	5·4	14·6	77·4	73·0	820	612
107	3·73	19·7	78·7	7·8	14·8	74·3	65·5	838	563
89	3·73	36·5	62·3	—	—	—	—	920	—
68	3·64	37·2	61·7	10·4	43·0	44·6	80·5	—	935
108	3·50	48·4	50·8	21·5	49·7	26·8	69·8	917	1083
109	3·68	58·6	39·9	38·2	45·9	14·6	54·6	925	1049
112	3·55	82·2	17·1	77·8	19·5	2·1	20·0	910	—
113	3·46	100·0	0·0	85·0	9·6	0·0	(10·2)	890	(1870)

Bei der Durchladung von reinem Wasserstoff (Versuch 114) wurde die Temperatur der Strombahn zu 760° C festgestellt; im Gebiet bis 25% Kohlensäure liegen die gemessenen Temperaturen zwischen 800° und 850° C, die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen erheblich tiefer, doch ist bei diesen eine steigende Tendenz bemerkbar. Beide Temperaturen haben denselben Wert bei einem Ausgangsgemisch mit

etwa 30 bis 35% CO_2; bei höheren CO_2-Gehalten wurden in der Entladungsbahn 910° bis 925° C gemessen, die berechneten Temperaturen aber 100° bis 150° C höher gefunden. Bei der Durchladung reiner Kohlensäure (Versuch 113) ist die Gleichgewichtstemperatur schliesslich um etwa 1000° C höher als die Temperatur der Entladungsbahn. Die Tatsache, dass unter bestimmten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung über die thermoelektrisch gemessenen Temperaturen weit hinausgeht, weist darauf hin, dass die Einstellung des Wassergasgleichgewichts nicht auf Temperaturwirkung zurückgeführt werden

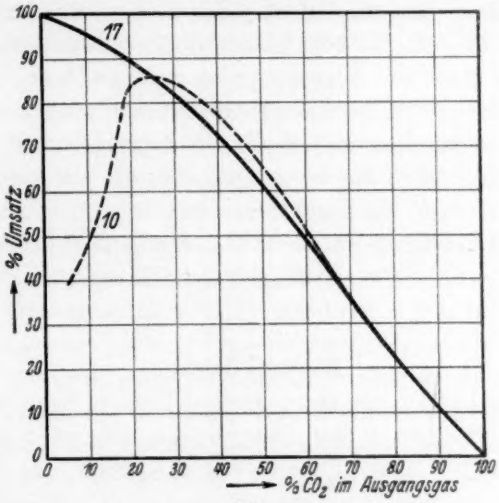


Fig. 7.

kann, sondern dass rein elektrische Vorgänge — Elektronenstossreaktionen — wesentlich dazu beitragen. Bei weiteren Versuchen mit trockener reiner Kohlensäure gelang es sogar, Dissoziationen bis zu 43% zu erreichen, die Gleichgewichtstemperaturen bis 2300° C entsprechen[1]). Derartig hohe Temperaturen sind aber für die Strombahn in engen Durchladungsröhren aus Glas sehr unwahrscheinlich.

Die Vermutung, dass die Reaktionskurve bei konstanter Belastung (Fig. 4) möglicherweise eine Übereinstimmung mit der Einstellung des Gleichgewichts bei konstanter Temperatur ergeben könnte, gab Veranlassung, die Abhängigkeit des Umsatzes als isotherme für CO_2-H_2-Gemische nach dem NERNSTschen Theorem zu berechnen. Die für 1200° abs. ermittelte Isotherme ist in Fig. 7

[1]) Siehe S. 284, Anm. 2.

aufgetragen. Die Umsatzkurve ist aus Fig. 4 übernommen und gestrichelt zum Vergleich eingezeichnet. Die Kurven decken sich im Bereich von 25 bis 100% Kohlensäure weitgehend. Nur zwischen 0 und 25% Kohlensäure im Ausgangsgas fällt die Umsatzkurve stark ab.

Dieser Abfall erklärt sich zwanglos durch eine Betrachtung der Kurven in Fig. 2. Man sieht nämlich, dass der Sättigungsstrom, der zur Erzielung maximaler Umsätze erforderlich ist, wie oben schon erwähnt, um so grösser sein muss, je geringer der CO_2-Gehalt des Ausgangsgases ist. Man erkennt ferner, dass die Übereinstimmung mit der Isotherme nur im Gebiet jener Kohlensäurekonzentrationen vorhanden ist, in dem bei 1·2 kW schon die Sättigungswerte erreicht sind. Steigert man bei Ausgangsgasen mit geringem Kohlensäuregehalt die Belastungen, so nimmt der Umsatz wieder bis zu Grenzwerten zu, die ungefähr mit der 1200°-Isotherme übereinstimmen. Bei 16·2% Kohlensäure im Ausgangsgas wurde durch Erhöhung der Belastung auf 2·0 kW ein Umsatz von 91·2% erzielt. Die thermische Gleichgewichtseinstellung bei 1200° abs. ergibt 92% Umsatz. Aus der Endgasanalyse wurde eine Gleichgewichtstemperatur von 1165° abs. berechnet und in der Strombahn 1278° abs. gemessen.

Energiebilanz.

Der theoretische Nutzeffekt konnte in den beschriebenen Versuchen durch Steigerung des Durchsatzes bis auf 8·48% bei 540 Liter/Std. gebracht werden, ohne dass hiermit ein Maximalwert erreicht war. Der Berechnung war hierbei die Wärmetönung der Bruttoformeln

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 10{\cdot}4\ \text{kcal} \qquad \text{(I)}$$

zugrunde gelegt. Verläuft die Reaktion zwischen Kohlensäure und Wasserstoff aber unter der Einwirkung von Elektronenstössen, so kann sie nicht direkt zu Wasserdampf und Kohlenoxyd führen. Als Zwischenprodukte, für deren Bildung ein erheblich grösserer Energieaufwand erforderlich ist, treten, wie aus Spektraluntersuchungen bekannt ist, Ionen, Atome und Atomgruppen in verschiedenen Anregungszuständen auf[1]). Für die Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoffatome und des Wasserstoffs in Wasserstoffatome[2]) ergeben sich z. B. folgende Gleichungen:

[1]) K. F. Bonhoeffer und R. Haber, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.
[2]) K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 213. R. Mecke, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 111. 1930.

$$CO_2 = CO + O - 86{\cdot}5 \text{ kcal} \qquad \text{(II)}$$

$$H_2 = H + H - 100 \text{ kcal.} \qquad \text{(III)}$$

Wären diese beiden Vorgänge notwendige Zwischenreaktionen, so würde als Summengleichung erhalten:

$$CO_2 + H_2 = CO + O + H + H - 186{\cdot}5 \text{ kcal.} \qquad \text{(IV)}$$

Bei der Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome zu Wasser werden pro Mol 176·1 kcal frei:

$$H + H + O = H_2O + 176{\cdot}1 \text{ kcal,} \qquad \text{(V)}$$

so dass die Addition der Gleichung (IV) und (V) die Bruttogleichung (I) ergibt.

Diese Primärreaktionen würden demnach einen Energieaufwand erfordern, der die Energie der Endgleichung um fast das 17fache übertrifft. Dass die Dissoziation des molekularen Wasserstoffs bzw. der Kohlensäure nicht in dem Masse stattfindet, wie es Gleichung (IV) zur Voraussetzung hat, geht daraus hervor, dass die unter dieser Annahme errechneten Nutzeffekte für Versuch 33 151·8% und für Versuch 64 117·4% ergeben.

Demzufolge muss ein Teil der durch Dissoziation bzw. Ionisation gebundenen Energie beim Freiwerden wieder an der Reaktion teilnehmen, während der Rest als Wärme durch das Kühlwasser der Elektroden und durch das abgesaugte Gas abgeführt bzw. vom Durchladungsrohr an die umgebende Luft abgegeben wird.

Es ist aus verschiedenen Untersuchungen bekannt[1]), dass Gase bei der elektrischen Durchladung unter sehr stark vermindertem Druck (< 1 mm *Hg*) nur bis zu 100° C erwärmt werden. Die in kaltem Glimmlicht erzielten Umsetzungen sind also vorwiegend elektrischer Natur. Bekannt ist andererseits, dass die Wirkung des elektrischen Lichtbogens bei Atmosphärendruck auf der rein thermischen Einstellung von Gleichgewichten beruht. Bei den beschriebenen Versuchen wurden Drucke 20 bis 50 mm *Hg* angewandt, die im Hinblick auf die Durchführung technischer Gasreaktionen gewählt waren. In diesem Druckbereich überlagern sich nun elektrische Vorgänge, die mit starker Lichtemission verbunden sind, und thermische Reaktionen, und es hängt in der Hauptsache von dem angewandten Druck ab, welche der angegebenen Reaktionen sich vorwiegend abspielen.

---

[1]) Seeliger, Crew und Mulbert, loc. cit.

Nebenreaktionen.

Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass der Nutzeffekt der aufgewendeten Energie bei gleichen Teilen CO_2 und H_2 ein Maximum hat und dass er, wie aus Kurve 10a (Fig. 4) hervorgeht, bei Zunahme der Konzentration eines der beiden Gase bis auf 0 absinkt. Die zugeführte Energie wird also in steigendem Masse für Nebenreaktionen verbraucht, in einem Fall für die Bildung atomaren Wasserstoffs [Gleichung (III)], zu dessen Darstellung bekanntlich die Glimmentladung ebenso geeignet ist wie der Lichtbogen[1]), im anderen Falle für die Kohlensäuredissoziation [Gleichung (II)]. Die Wasserstoffatome vereinigen sich, soweit sie nicht für die Wassergasreaktion verbraucht werden, wieder zu Molekülen und lassen sich gasanalytisch nicht nachweisen. Die Kohlensäuredissoziation macht sich dagegen bei hohen CO_2-Konzentrationen im Ausgangsgas bei der Endgasanalyse bemerkbar:

	CO_2	O_2	CO	H_2	N_2
Ausgangsgas	93·7	0·0	0·0	6·1	0·2
Endgas. . . .	89·4	1·3	8·5	0·6	0·2

Besonders auffallend ist, dass freier Wasserstoff und Sauerstoff im Endgas nebeneinander vorhanden sind.

In einzelnen Fällen wurde das Auftreten von Methan in geringen Konzentrationen beobachtet, dessen Bildung auf eine weitgehende Reduktion der Kohlensäure über Kohlenoxyd zurückzuführen ist:

Versuch Nr. . .	108	107	105	99	98
Prozent Methan	0·6	1·0	0·5	0·8	0·5

Eine derartige Umsetzung wurde auch von H. Bahr[2]) bei einer Arbeit über die Einstellung des Wassergleichgewichts bei niederen Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren bemerkt, doch ist unter Berücksichtigung der in der Durchladungsbahn herrschenden hohen Temperaturen das Auftreten der nach der Gleichung

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 46{\cdot}6 \text{ kcal}$$

stark exothermen Reaktion bemerkenswert.

[1]) K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 202. 1927. [2]) H. Bahr, loc. cit.

Zusammenfassung.

In elektrischen Entladungen bei vermindertem Druck werden Kohlensäure-Wasserstoffgemische nach dem Wassergasgleichgewicht umgesetzt:

$$CO_2 + H_2 = H_2O + CO - 10{\cdot}4 \text{ kcal}.$$

Dabei wächst mit steigender Stromdichte der Umsatz bis zu Grenzwerten an. Druckänderungen bewirken im Bereich von 20 bis 60 mm *Hg* keine wesentliche Verschiebung der Gleichgewichtslage.

Der Umsatz bleibt bei zunehmender Strömungsgeschwindigkeit bis 710 Liter/Std. konstant. Die Reaktion führt zu wirklichen Gleichgewichten, zu deren Einstellung nur ein Bruchteil der kleinsten Verweilzeit im Reaktionsraum (0·15 Sekunden) erforderlich ist. In diesem Bereich steht der Nutzeffekt in linearer Abhängigkeit vom Gasdurchsatz.

Die mittlere Gastemperatur in der Durchladungsröhre beträgt etwa 300° C, die Temperatur in der Entladungsbahn 800° bis 1000° C.

Die für 1200° abs. berechnete Isotherme zeigt im Gebiet von 25 bis 100% CO_2 im Ausgangsgas weitgehende Übereinstimmung mit einer Umsatzkurve bei konstanter Belastung (1·20 kW). Die berechneten Gleichgewichtstemperaturen bleiben zum Teil hinter den Temperaturen in der Entladungsbahn zurück, bei kohlensäurereichen Gemischen und bei reiner Kohlensäure liegen sie bis zu 1000° C über ihnen.

Die Löslichkeit von Säuren und Salzlösungen. III.

Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoefffzient ihrer Moleküle in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

Von

Erik Larsson.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 30.)

In der folgenden Arbeit werden die Löslichkeiten der Benzoesäure in Natrium- und Kaliumchloridlösungen gemessen, sowie in solchen Lösungen, die ausserdem mit Natriumbenzoat versetzt sind. Aus den Löslichkeiten werden die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in reinen Natrium- und Kaliumchloridlösungen ermittelt.

1. In der vorangehenden Abhandlung wurde die Löslichkeit und die Aktivität der Benzoesäure in konzentrierten Lösungen von Natrium- und Kaliumbenzoat studiert. Im folgenden wird dasselbe Problem an Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen behandelt.

Theoretischer Teil.

2. In den folgenden Betrachtungen werde ich von „Benzoesäure" und „Chlorkalium" sprechen. Darunter will ich verstehen, einerseits alle schwerlöslichen einbasischen Säuren, andererseits alle Salze zwischen einer starken Base und einer Säure, die im Vergleich mit der schwerlöslichen Säure so stark ist, dass ein Umsatz zwischen der schwerlöslichen Säure und dem Salz nicht stattfinden kann. In den Formeln werde ich dieselben Bezeichnungen wie in der vorangehenden Abhandlung verwenden.

3. Für eine Chlorkaliumlösung, mit der schwerlöslichen Säure HB gesättigt, gilt:

$$l = [HB] + [\overset{+}{H}] = \frac{b}{f_{HB}} + y. \tag{1}$$

Wenn die Säure in der gesättigten Lösung so schwach dissoziiert ist, dass man y neben $\frac{b}{f_{HB}}$ vernachlässigen darf, wird es leicht sein, aus der gemessenen Löslichkeit den Aktivitätskoeffizienten f_{HB} zu berechnen. Dies gilt z. B. bei einer solchen Säure wie p-Nitrophenol. Bei der im folgenden behandelten Benzoesäure ist es aber nicht er-

laubt. In mit dieser Säure gesättigten Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid kann y etwa 10% von $\frac{b}{f_{HB}}$ sein und darf somit nicht vernachlässigt werden. In diesem und ähnlichen Fällen muss man y in irgendeiner Weise ermitteln, ehe man den Aktivitätskoeffizienten berechnen kann.

4. Die Wasserstoffionenkonzentration y einer mit Säure gesättigten Chlorkaliumlösung kann nach

$$y = \sqrt{\frac{L}{f_H f_B}} \qquad (2)$$

berechnet werden, wenn man die Aktivitätskoeffizienten f_H und f_B oder wenigstens das Produkt von ihnen kennt. Bei schwerlöslichen Säuren dürfte man mit guter Annäherung den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in der Chlorkaliumlösung gleich dem Wert setzen, den er in einer gleich starken mit wenig Salzsäure versetzten Chlorkaliumlösung hat. Dieser Aktivitätskoeffizient kann elektrometrisch bestimmt werden. Dagegen weiss man in der Regel nichts von f_B. Nur in den verdünnteren Salzlösungen dürfte man f_B mit einiger Sicherheit schätzen können, z. B. durch Verwendung von Bjerrums[1]) Kubikwurzelformel oder von Debye-Hückels[2]) Formeln.

H. N. K. Rördam[3]) hat die Aktivitätskoeffizienten der Moleküle einiger schwerlöslicher Säuren in bis etwa 0·5 norm. Salzlösungen aus den Löslichkeiten berechnet. Für die Dissoziation wurde nach (2) korrigiert. Hierbei wurde angenommen, dass $f_H f_B$ gleich $f_H f_{Cl}$ des Chlorwasserstoffs in einer Salzlösung von derselben Zusammensetzung sei. Diese Annahme ist wohl für verdünntere Lösungen richtig, aber kaum, wenn man mit so starken wie 1- bis 3 mol. Lösungen zu tun hat, die ich in dieser Arbeit untersucht habe. Etwa in derselben Weise wie Rördam und unter Benutzung von teilweise demselben experimentellen Material haben M. Randall und C. F. Failey[4]) solche Berechnungen durchgeführt.

Die von den drei genannten Verfassern ermittelten Aktivitätskoeffizienten gelten für Benzoesäure, *o*-Toluylsäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure und *o*-Aminobenzoesäure in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Barium-

[1]) N. Bjerrum, Z. Elektrochem. **24**, 321. 1918. [2]) P. Debye u. E. Hückel, Physikal. Z. **24**, 193. 1923. [3]) H. N. K. Rördam, Studies on activity (Diss.). Kopenhagen 1925. [4]) M. Randall und C. F. Failey, Chem. Rev. **4**, 291. 1927.

chlorid, Bariumnitrat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat. Die höchste Salzkonzentration war etwa 1 norm.

Man kann auch die Wasserstoffionenkonzentration nach

$$\frac{y^2}{l-y}=\frac{K\cdot f_{HB}}{f_H f_B}=\frac{K}{\varphi} \tag{3}$$

berechnen. Dafür muss man φ kennen. Diese Grösse ist aber gerade wie f_B im voraus unbekannt, so dass die Berechnung nach (3) nicht besser als nach (2) ist.

Die Berechnung von y wird immer unsicher sein, soweit man nicht gerade für die untersuchte Säure f_B oder φ besonders bestimmt hat. Diese Unsicherheit wird besonders bemerkbar sein, wenn die Säure in der gesättigten Lösung stark dissoziiert ist. Ist y klein, kann man $f_H f_B$ oder φ annähernd gleich Eins setzen.

5. Sicherer als die Berechnung von y ist es, gleichzeitig mit der Löslichkeitsbestimmung die Wasserstoffionenaktivität ($a_H = y f_H$) der Lösung zu bestimmen, und daraus die Wasserstoffionenkonzentration zu ermitteln, da, wie oben gesagt wurde, f_H bekannt oder jedenfalls bestimmbar ist.

In dieser Weise habe ich die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bestimmt. Das Resultat geht aus den beiden Tabellen 1 und 2 hervor. Die beiden ersten Kolumnen enthalten die Salzkonzentrationen und die Löslichkeiten. Die dritte Kolumne gibt die Werte für $-\log a_H$, die elektrometrisch bestimmt wurden (siehe den experimentellen Teil). Aus den Wasserstoffionenaktivitäten wurden die Wasserstoffionenkonzentrationen in der vierten Kolumne berechnet. Dabei wurden die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen mit den Formeln

$$-\log f_H = 0{\cdot}166\sqrt[3]{c} - 0{\cdot}185\,c - 0{\cdot}009\,c^2 - 0{\cdot}003 \quad \text{(in } NaCl\text{-Lösung)}$$

$$-\log f_H = 0{\cdot}196\sqrt[3]{c} - 0{\cdot}166\,c - 0{\cdot}003 \quad \text{(in } KCl\text{-Lösung)}$$

berechnet. c ist die Salzkonzentration in Mol pro Liter. Diese Formeln sind von N. Bjerrum und A. Unmack[1]) für das Konzentrationsgebiet $0{\cdot}001 < c < 1{\cdot}5$ aufgestellt. In der ersten Formel habe ich aber das Glied $0{\cdot}009\,c^2$ hinzugefügt, um eigene Messungen bis $c = 3$ besser wiederzugeben.

---

[1]) N. Bjerrum und A. Unmack, Det kgl. Videnskabers Selskab, Math.-fys. Meddelelser **9**, 1. 1929.

Tabelle 1.

Benzoesäure in benzoatfreien Natriumchloridlösungen.

$[NaCl]$	l	$-\log a_H$	$[\dot{H}]$	$[HB]$	f_{HB}
0·500	0·01862	2·901	0·00136	0·01726	1·242
1·000	0·01551	2·918	0·00112	0·01439	1·490
2·00	0·01040	2·861	0·00087	0·00953	2·25
3·00	0·00700	2·842	0·00058	0·00642	3·35

Tabelle 2.

Benzoesäure in benzoatfreien Kaliumchloridlösungen.

$[KCl]$	l	$-\log a_H$	$[\dot{H}]$	$[HB]$	f_{HB}
0·100	0·02204	2·946	0·00133	0·02071	1·035
0·250	0·02112	2·939	0·00138	0·01974	1·086
0·500	0·01953	2·938	0·00135	0·01818	1·179
1·000	0·01684	2·948	0·00120	0·01564	1·371
2·00	0·01282	2·932	0·00096	0·01186	1·808

6. Es liegt nahe, die Versuche so anzuordnen, dass die Menge der schwerlöslichen Säure, die dissoziiert ist, so klein wird, dass man sie berechnen kann, ohne f_H und f_B oder φ genau zu kennen. Dies gelingt, wenn man zu der Chlorkaliumlösung etwas Salz der schwerlöslichen Säure zusetzt. Für die Berechnung von y in (1) gilt

$$y(a+y) = \frac{L}{f_H f_B} \tag{4}$$

oder

$$\frac{y(a+y)}{l-y} = \frac{K}{\varphi}, \tag{5}$$

je nachdem man $f_H f_B$ oder φ als bekannt voraussetzen kann. a ist die Konzentration des Salzes der Säure HB. Über die Schätzung von $f_H f_B$ und φ gilt dasselbe, wie vorher gesagt worden ist. Jedoch ist man bei weitem nicht so von genauen Werten dieser Grössen abhängig wie vorher, denn y ist kleiner und kann übrigens bei vielen Säuren durch Wählen eines hinreichend grossen Wertes für a so vermindert werden, dass $f_H f_B$ und φ gleich Eins gesetzt werden können. Bei Benzoesäure genügt z. B. eine Benzoatkonzentration von etwa 0·01, um den Dissoziationsgrad der Säure zu etwa einem Zehntel des Wertes in benzoatfreier Lösung zu vermindern.

Die in dieser Weise erhaltenen Aktivitätskoeffizienten beziehen sich aber nicht auf reine Chlorkaliumlösungen, sondern auf solche, die Salz der Säure HB enthalten. Um den gesuchten Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, muss man in irgendeiner Weise auf $a = 0$ reduzieren.

7. Um den Aktivitätskoeffizienten in benzoatfreier Lösung zu bekommen, habe ich die Löslichkeit der Säure in einer Reihe von Lösungen mit derselben Chlorkaliumkonzentration, aber mit wechselnden Benzoatkonzentrationen bestimmt. Daraus wurden die für die Salzgemische geltenden Aktivitätskoeffizienten berechnet. Die so erhaltenen Aktivitätskoeffizienten wurden graphisch in ein Koordinatensystem eingetragen. Als Abszisse wurde die Salzkonzentration a und als Ordinate der Aktivitätskoeffizient gewählt. Man erhält eine Kurve, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den Aktivitätskoeffizienten in benzoatfreier Lösung gibt. Auf diese Weise habe ich die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in 1 norm. und 2 norm. Lösungen von Natriumchlorid ermittelt. Die experimentellen Daten gehen aus den Tabellen 3 und 4 hervor. Bei den Berechnungen von HB wurde f_H und f_B gleich Eins gesetzt. Die graphische Darstellung gibt die nahezu geradlinigen Kurven der Fig. 1 und 2. Die Extrapolation führt zu

$$f_{HB} = 1{\cdot}50 \text{ (in 1 mol. } NaCl),$$
$$f_{HB} = 2{\cdot}25 \text{ (in 2 mol. } NaCl).$$

Diese Werte stimmen gut mit denjenigen der Tabelle 1.

Tabelle 3. Benzoesäure in 1 norm. Natriumchloridlösungen mit wechselnden Mengen Natriumbenzoat.

$[NaOCOC_6H_5]$	$[NaCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}[1]	f_{HB}[2]
0·0100	1·000	0·01450	0·01437	1·492	1·52
0·100	1·000	0·01516	0·01515	1·415	1·50
0·200	1·000	0·01612	0·01612	1·330	—
0·400	1·000	0·01837	0·01837	1·167	—

Tabelle 4. Benzoesäure in 2 norm. Natriumchloridlösungen mit wechselnden Mengen Natriumbenzoat.

$[NaOCOC_6H_5]$	$[NaCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}[1]	f_{HB}[2]
0·0100	2·00	0·00975	0·00962	2·228	2·26
0·100	2·00	0·01039	0·01038	2·066	2·19
0·200	2·00	0·01124	0·01124	1·907	2·10
0·300	2·00	0·01220	0·01220	1·757	—
0·400	2·00	0·01320	0·01320	1·624	—

[1]) Gilt für die Benzoat-Natriumchloridlösung. [2]) Gilt für die benzoatfreie Natriumchloridlösung. Für ihre Berechnung wurden die in der vorangehenden Arbeit ermittelten Aktivitätskoeffizienten in Natriumbenzoatlösungen verwendet.

8. Diese graphische Methode zur Ermittlung von f_{HB} setzt ein grosses experimentelles Material voraus, da wir, um f_{HB} bei einer

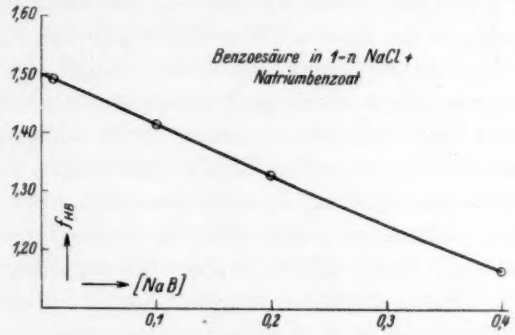


Fig. 1.

einzigen Chlorkaliumkonzentration zu erhalten, mehrere Löslichkeitsbestimmungen an Lösungen mit derselben Chlorkaliumkonzentration, aber wechselnden Benzoatkonzentrationen ausführen müssen. Dazu

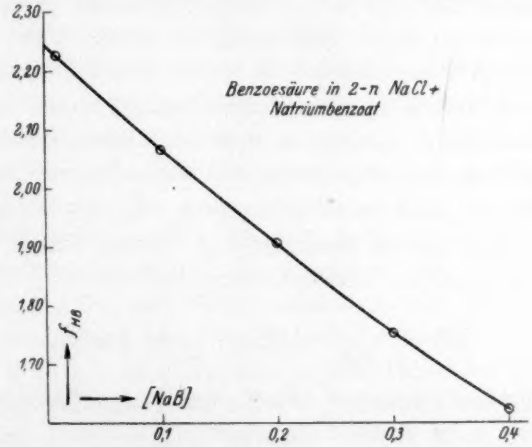


Fig. 2.

kommt noch, dass man in vielen Fällen nicht die Benzoatkonzentration genügend hoch wählen kann, weil schwerlösliche Salze der schwerlöslichen Säure ausfallen können.

Ich habe daher versucht, mit einer Löslichkeitsbestimmung bei einer einzigen Benzoatkonzentration auszukommen. Daraus wurde

zuerst f_{HB} in der untersuchten Chlorkalium-Benzoatlösung berechnet und dann schliesslich f_{HB} in der benzoatfreien Lösung rechnerisch ermittelt.

9. Wir nehmen an, dass wir eine Lösung haben, die gleichzeitig c_1 Mol/Liter eines Salzes I und c_2 Mol/Liter eines anderen Salzes II enthält. Wie gross ist der Aktivitätskoeffizient einer Molekel in dieser Lösung? Der Aktivitätskoeffizient steht ja in naher Beziehung zu der Arbeit, die gewonnen werden kann, wenn man 1 Mol des Stoffes von der betrachteten Lösung in eine unendlich verdünnte Lösung überführt. Am einfachsten wäre, sich zu denken, dass die Anteile der beiden Salze an dieser Arbeit so gross wären, wie sie sein sollten, wenn die Salze einzeln in der Lösung vorhanden wären. Wenn der Aktivitätskoeffizient in der c_1 mol. Lösung von I $(f_1)_{\mathrm{I}}$ und in der c_2 mol. Lösung von II $(f_2)_{\mathrm{II}}$ sei, würden wir da für die gemischte Lösung

$$\log f = \log (f_1)_{\mathrm{I}} + \log (f_2)_{\mathrm{II}} \tag{6}$$

oder

$$f = (f_1)_{\mathrm{I}} \cdot (f_2)_{\mathrm{II}} \tag{6a}$$

bekommen. Dies setzt jedoch voraus, dass keine Wechselwirkung zwischen den beiden gelösten Salzen vorhanden ist, eine Voraussetzung, die sicher nicht immer erfüllt ist, soweit nicht das eine Salz im Vergleich mit dem anderen in untergeordneter Menge anwesend ist.

10. Dieser Ansatz ist natürlicherweise nicht der einzige, der gemacht werden kann. Von allen anderen Ansätzen wollen wir noch den folgenden herausgreifen, zumal er sehr naheliegend ist.

Der Aktivitätskoeffizient in einer $(c_1 + c_2)$ mol. Lösung von I sei $(f_{12})_{\mathrm{I}}$ und in einer gleich konzentrierten Lösung von II $(f_{12})_{\mathrm{II}}$. Um f in dem Salzgemisch zu erhalten, setzen wir

$$\log f = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \log (f_{12})_{\mathrm{I}} + \frac{c_2}{c_1 + c_2} \log (f_{12})_{\mathrm{II}}. \tag{7}$$

Wir verteilen somit die Anteile der beiden Salze an der Überführungsarbeit nach ihren Molbrüchen.

Die beiden Formeln (6) und (7) sind nicht identisch. In praxi werden sie aber dies oft. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der Aktivitätskoeffizient einer Molekel in einer Salzlösung sehr gut durch die Formel

$$\log f = kc \tag{8}$$

ausgedrückt werden kann, wo c die Salzkonzentration und k eine Konstante ist.

Eine rechnerische Überlegung zeigt nun, dass, wenn (8) gilt, (6) und (7) identisch werden. Aber nicht nur in diesem Falle, sondern auch in dem Falle, wo die Konzentration des einen Salzes klein im Vergleich mit der des anderen ist.

Wenn wir f_{HB} der Benzoesäure in einem Gemisch von Chlorkalium und Natriumbenzoat kennen, können wir daraus durch Division mit f_{HB} der Säure in reiner Benzoatlösung derselben Konzentration wie in dem Salzgemisch f_{HB} der Säuremolekel in benzoatfreier Lösung erhalten. Der erhaltene Aktivitätskoeffizient wird richtiger sein, je kleiner die Benzoatkonzentration der gemischten Salzlösung ist.

Auf diese Weise habe ich die Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremolekel in 1 norm. und 2 norm. Natriumchloridlösungen aus den Versuchen der Tabellen 3 und 4 berechnet. Die erhaltenen Werte stehen in der letzten Kolumne der Tabellen. Sie wurden mit der Formel (6) und den in der vorigen Arbeit für den Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremolekel in Natriumbenzoatlösungen erhaltenen Werten errechnet. Sie sind nicht von der Benzoatkonzentration unabhängig, was übrigens nicht zu erwarten ist, da (6) nur für die benzoatärmeren Lösungen richtig ist. In den Tabellen 6 und 7 haben wir weitere Beispiele für die Ermittlung von f_{HB} nach dieser Methode.

11. Wir haben somit drei Methoden zur Berücksichtigung der Dissoziation der Säuremoleküle geprüft. Wir wollen sie einfach als die elektrometrische, graphische und rechnerische Methode bezeichnen. Diese Methoden sind nicht alle gleich gut. Die graphische Methode fordert viel Arbeit. Sie kann ausserdem nicht verwendet werden, wenn die Konzentration des Benzoats so hoch gewählt werden muss, dass die Bodensubstanz dadurch verändert wird. Z. B. bei 2 norm. Kaliumchlorid + 0·1 mol. Natriumbenzoat fällt ein saures Benzoat aus, wenn die Lösung mit Benzoesäure geschüttelt wird. Bei Untersuchungen z. B. mit den Chloriden und Nitraten der Erdalkalimetalle können schwerlösliche Benzoate dieser Metalle ausfallen. Die Verwendung der rechnerischen Methode wird in solchen Fällen in der Regel nicht unmöglich, denn sie braucht nicht so hohe Benzoatkonzentrationen wie die graphische. Die elektrometrische Methode ist wohl immer verwendbar, soweit die Wasserstoffionenaktivität messbar ist. Es können jedoch Fälle auftreten, wo diese weder mit der Wasserstoffelektrode, noch mit der Chinhydronelektrode gemessen werden kann. Für ihre Verwendung muss man aber die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in verschiedenen Salzlösungen kennen.

Diese sind aber mit genügender Genauigkeit nur in Natrium- und Kaliumchloridlösungen bekannt. Die Anwendbarkeit der elektrometrischen Methode beschränkt sich daher zur Zeit auf die Lösungen dieser beiden Salze.

12. In Tabelle 5 habe ich einige Aktivitätskoeffizienten der Benzoesäuremoleküle in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid zusammengestellt, soweit sie mit mehr als einer der genannten drei Methoden bestimmt worden waren. Die Übereinstimmung zwischen den Werten der elektrometrischen und rechnerischen Methode ist erstaunenswert gut. Man muss ja daran denken, wie verschieden die beiden Methoden sind. Die rechnerische Methode fusst auf zwei Löslichkeitsbestimmungen, in der Chlorkalium-Benzoatlösung und in der reinen Benzoatlösung. Bei den Berechnungen habe ich wohl die Grösse b verwendet. Es ist aber leicht einzusehen, dass Fehler in b für das Schlussresultat nichts bedeuten, da die korrigierten f_{HB}-Werte bis auf eine kleine Korrektur für die Dissoziation das Verhältnis zwischen den Löslichkeiten der Säure in einer chlorkaliumfreien und einer chlorkaliumhaltigen Lösung von gleicher Benzoatkonzentration sind. Die Unsicherheit in f_{HB} rührt von der Berechnung der Korrektur für die Dissoziation der Säure her. In meinen Versuchen habe ich die Benzoatkonzentration nicht kleiner als 0·01 Mol pro Liter gewählt. Beim Rechnen mit $f_H = f_B = 1$ wird die Korrektur für die Dissoziation

Tabelle 5. Der Aktivitätskoeffizient der Benzoesäuremoleküle in Natrium- und Kaliumchloridlösungen nach verschiedenen Methoden.

Salz	Methode		
	elektrometrische[1]	graphische[2]	rechnerische[3]
0·5 mol. *NaCl*	1·24	—	1·23
1·0 mol. *NaCl*	1·49	1·50	1·51
2·0 mol. *NaCl*	2·25	2·25	2·26
3·0 mol. *NaCl*	3·35	—	3·38
0·25 mol. *KCl*	1·09	—	1·09
0·5 mol. *KCl*	1·18	—	1·18
1·0 mol. *KCl*	1·37	—	1·37
2·0 mol. *KCl*	1·81	—	1·86

[1]) Aus den Tabellen 1 und 2. [2]) Aus den Fig. 1 und 2. [3]) Aus den Tabellen 6 und 7.

$y = 0{\cdot}0001$, was 2% bei f_{HB} entspricht, wenn die Löslichkeit so klein als 0·0066 wie in einer 3 norm. Natriumchloridlösung ist. Nun ist es sicher nicht erlaubt, in einer so starken Salzlösung ohne weiteres $f_H = f_B = 1$ zu setzen. Nach nicht veröffentlichten Messungen von B. ADELL und mir kenne ich angenähert f_H und f_B in Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen und kann daher schätzen, wie ungenau f_{HB} ist, dank der eingeführten Annahme über die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoff- und Benzoations. Es zeigte sich, dass die Ungenauigkeit bei 0·01 norm. Benzoat unter 1% in f_{HB} liegt.

Die elektrometrische Methode braucht auch zwei Löslichkeitsbestimmungen, teils in der hier benzoatfreien Salzlösung, teils in reinem Wasser. Ausserdem hat man eine Messung der Wasserstoffionenaktivität auszuführen. Um hieraus die Wasserstoffionenkonzentration zu erhalten, muss man die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions kennen. Hierfür hat man wieder elektrometrische Messungen auszuführen. Aus der Löslichkeit in reinem Wasser haben wir b zu berechnen. Dafür brauchen wir die Leitfähigkeit der Säure in wässeriger Lösung. Diese soll mit der der Salzsäure kombiniert werden, damit wir den Dissoziationsgrad erhalten. Die elektrometrische Methode stützt sich somit auf eine grosse Anzahl Messungen. Zuletzt muss bemerkt werden, dass die Löslichkeit in Chlorkaliumlösungen in Gegenwart von Benzoat bei weitem nicht so empfindlich für saure und basische Verunreinigungen in den verwendeten Salzen und für das Lösen von solchen aus den bei den Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Glasgefässen ist, wie die benzoatfreien und damit nicht gepufferten Lösungen.

13. In den Tabellen 6 und 7 habe ich Bestimmungen von f_{HB} der Benzoesäuremoleküle in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen nach der rechnerischen Methode zusammengestellt. Die Werte für k und k_1 der beiden letzten Kolumnen sind nach

$$f_{HB} = 1 + kc,$$
$$\log f_{HB} = k_1 c$$

berechnet. Sie zeigen, dass die logarithmische Formel gut geeignet ist, um die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Salzkonzentration darzustellen. Die Konstante k_1 kann

$$k_1 = 0{\cdot}177 \text{ in } NaCl\text{-Lösung},$$
$$k_1 = 0{\cdot}137 \text{ in } KCl\text{-Lösung}$$

gesetzt werden. In der siebenten Kolumne der Tabellen 6 und 7 sind die mit der logarithmischen Formel berechneten Aktivitätskoeffizienten angegeben.

Tabelle 6. Benzoesäure in Natriumchloridlösungen.

$[NaOCOC_6H_5]$	$[NaCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB}[1])(korr.)	f_{HB}[1])(ber.)	k	k_1
0·0103	0·250	0·01963	0·01951	1·099	1·114	1·11	0·46	0·19
0·0103	0·500	0·01782	0·01770	1·211	1·227	1·22	0·45	0·178
0·0103	1·000	0·01453	0·01441	1·488	1·508	1·50	0·51	0·178
0·0103	2·00	0·00974	0·00962	2·229	2·258	2·26	0·63	0·177
0·0103	3·00	0·00655	0·00643	3·334	3·378	3·39	0·79	0·176

Tabelle 7. Benzoesäure in Kaliumchloridlösungen.

$[NaOCOC_6H_5]$	$[KCl]$	l	$[HB]$	f_{HB}	f_{HB}[1])(korr.)	f_{HB}[1])(ber.)	k	k_1
0·103	0·200	0·02099	0·02098	1·022	1·079	1·06	0·40	0·17
0·0103	0·250	0·02009	0·01997	1·074	1·088	1·08	0·35	0·146
0·0103	0·500	0·01859	0·01847	1·161	1·176	1·17	0·36	0·141
0·103	0·500	0·01916	0·01915	1·120	1·183	1·17	0·37	0·146
0·0103	1·000	0·01594	0·01582	1·355	1·373	1·37	0·37	0·138
0·0103	2·00	0·01179	0·01167	1·837	1·861	1·88	0·43	0·135
0·0103	3·00	0·00873	0·00861	2·490	2·523	2·57	0·51	0·134

Wie ersichtlich ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten einigermassen gut. Es soll hier gesagt werden, dass ich selbst die Genauigkeit der gefundenen Aktivitätskoeffizienten, sei es in diesen oder den vorigen Tabellen, nicht auf grösser als etwa 1 bis 2% schätze, obwohl ich mit drei Dezimalstellen für f_{HB} gerechnet habe. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Löslichkeitsbestimmungen beträgt wohl $^1/_4$ bis $^1/_2$%, aber von diesen ausgehend bis zu den endgültigen Aktivitätskoeffizienten sind ja mehrfache Fehlerquellen.

Experimenteller Teil.

14. Die Löslichkeiten wurden in derselben Weise wie in der vorangehenden Abhandlung bei $18{\cdot}0 \pm 0{\cdot}02°$ bestimmt. Die Benzoesäure war wie dort gereinigt. Natrium- und Kaliumchlorid waren Kahlbaums „Zur Analyse"-Präparate. Sie wurden vor der Verwendung schwach geglüht. Die Löslichkeiten der Benzoesäure wurden teils in reinen Chloridlösungen, teils in solchen mit Natriumbenzoat bestimmt. Die Chloridkonzentrationen wurden durch Abwägung der Salze, die Benzoatkonzentrationen mittels einer 1 mol. oder 0·1 mol. Natrium-

[1]) Gilt für benzoatfreie Lösungen.

benzoatlösung erhalten. Diese beiden Benzoatlösungen wurden wie in der vorangehenden Abhandlung dargestellt. Für die Darstellung aller Lösungen wurde ein destilliertes Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit kleiner als $0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm bei 18° C verwendet.

Bei den Bestimmungen von Löslichkeiten in benzoatfreien Lösungen von solchen Salzen, wie Natrium- und Kaliumchlorid, hat man darauf zu achten, dass die Salze keinen so grossen Überschuss an Säure oder Base enthalten, dass dadurch die Löslichkeit beeinflusst werden kann. Weiter hat man damit zu rechnen, dass die Lösungen während des Ausführens eines Löslichkeitsversuchs Alkali aus dem Glasgefäss aufnehmen können. Ein Säureüberschuss in dem Salz vermindert die Löslichkeit durch Zurückdrängung der Dissoziation der schwerlöslichen Säure. Ein Alkaliüberschuss vergrössert die Löslichkeit. Da wir aber nicht die Menge gelöster Säure, sondern die Titrationsacidität der Lösung bestimmen, finden wir bei Säureüberschuss zu grosse und bei kleinem Alkaliüberschuss zu kleine Löslichkeiten. In dem hier untersuchten Falle, Benzoesäure in Natrium- und Kaliumchloridlösungen, können wir in den Chloridlösungen einen Säureüberschuss von 10^{-4} Mol pro Liter und einen Basenüberschuss von 10^{-3} Mol pro Liter zulassen. Solche Forderungen sind bei den Chloriden von Natrium und Kalium leicht zu erfüllen. Bei anderen Salzen. wie z. B. Calciumchlorid, kann es dagegen schwieriger sein.

Die Menge von freier Salzsäure in den von mir verwendeten Natrium- und Kaliumchloridlösungen habe ich geschätzt, teils durch Titration einer 3 norm. Lösung, teils durch Messung der Kette

$$Pt \left| \begin{array}{c} \text{Chinhydron 3 norm. } KCl \text{ (oder } NaCl) \\ 0{\cdot}001 \text{ norm. } HCl \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 3 \text{ norm. } KCl \text{ (oder } NaCl) \text{ Chinhydron} \\ 0{\cdot}0001 \text{ norm. } HCl \end{array} \right| Pt$$

Es ergab sich auf diese Weise eine Konzentration von freier Salzsäure, die kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter war.

Die von mir verwendeten Glasgefässe gaben, wie besonders angestellte Versuche gezeigt haben, so kleine Alkalimengen ab, dass wir damit nicht zu rechnen brauchen.

Die Wasserstoffionenaktivitäten in den Tabellen 1 und 2 wurden elektrometrisch mit der Kette

$$Pt \left| \text{Chinhydron, Lösung} \right| \begin{array}{c} KCl \quad HgCl \\ 3{\cdot}5 \text{ norm. fest} \end{array} \Big| Hg$$

bestimmt. Die direkt gemessenen Spannungen π_{gem} haben wir teils für das Diffusionspotential der Kette (π_D), teils für die Wirkung des

Chlornatriums und Chlorkaliums auf das Potential der Chinhydronelektrode (π_S) zu korrigieren:

$$\pi = \pi_{gem} + \pi_D + \pi_S. \qquad (9)$$

Das Diffusionspotential wurde nach HENDERSON berechnet. Es wurden die folgenden Werte für π_D gefunden:

Konzentration des Chlorkaliums:	0·1	0·25	0·5	1·0	2·0
π_D in Millivolt:	0·6	0·4	0·2	0·1	0·0
Konzentration des Chlornatriums:	0·5	1·0	2·0	3·0	
π_D in Millivolt:	—1·6	—2·9	—4·3	—5·2	

Die Wirkung der Salze auf das Potential der Chinhydronelektrode ergibt sich aus

$$\pi_S = 0{\cdot}02885 \log \frac{f_{HCh}}{f_{Ch}}, \qquad 10$$

wo f_{Ch} und f_{HCh} die Aktivitätskoeffizienten des Chinons bzw. Hydrochinons sind. Diese wurden aus einer Arbeit von K. LINDERSTRØM-LANG[1]) entnommen. Es ergaben sich so bei 18° C die folgenden Werte für π_S:

Konzentration des Chlorkaliums:	0·1	0·25	0·5	1·0	2·0
π_S in Millivolt:	0·2	0·7	1·3	2·6	5·0
Konzentration des Chlornatriums:	0·5	1·0	2·0	3·0	
π_S in Millivolt:	1·3	2·7	5·8	8·9	

Die in dieser Weise berechneten Korrektionen stimmen sehr gut mit denjenigen, die aus Messungen der Kette

$$(Pt)H_2 \left| NaOCOCH_3, HOCOCH_3 \begin{Bmatrix} KCl \\ NaCl \end{Bmatrix} \right| NaOCOCH_3, HOCOCH_3 \begin{Bmatrix} KCl \\ NaCl \end{Bmatrix} \begin{matrix} \text{Chin-} \\ \text{hydron} \end{matrix} \Big| (Pt) \qquad (I)$$

0·01 norm. 0.01 norm. x norm. 0·01 norm. 0·01 norm. x norm.

erhalten werden. Da aber die gemessenen Korrektionen nur noch für eine kleinere Anzahl Salzkonzentrationen ermittelt worden sind, ziehe ich die berechneten Werte vor.

Aus den korrigierten π-Werten wurden $-\log a_H$ nach der Formel

$$-\log a_H = \frac{0{\cdot}4525 - \pi}{0{\cdot}0577}$$

berechnet. Die Konstante 0·4525 wurde mittels einer Lösung von 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl bestimmt, für die $-\log a_H = 2{\cdot}071$ gesetzt wurde.

---

[1]) K. LINDERSTRØM-LANG, Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, 4. 1924.

Zusammenfassung.

Es wird die Aufgabe gestellt, die Aktivitätskoeffizienten der Moleküle einer schwerlöslichen Säure in Lösungen von solchen Salzen, wie Natriumchlorid und Kaliumchlorid, aus Löslichkeitsdaten zu ermitteln.

Zuerst wird gezeigt, wie man vorgehen muss, wenn man die Löslichkeit in der betreffenden Salzlösung kennt. Man hat dabei für die Dissoziation der Säure zu korrigieren. Dies wird hier einfach so gemacht, dass die Wasserstoffionenaktivität gemessen wird. Als Beispiel werden bis 3 mol. Lösungen von Natrium- und Kaliumchlorid verwendet. Diese Methode kann aber zur Zeit nur für Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid verwendet werden.

Es wird daher die Möglichkeit geprüft, durch Zusatz von wechselnden Mengen Natriumbenzoat die Dissoziation der Säure zurückzudrängen und dann durch ein Extrapolationsverfahren die Aktivitätskoeffizienten in benzoatfreien Lösungen zu bekommen.

Schliesslich wird aber gezeigt, dass man dieses Extrapolationsverfahren durch ein rechnerisches Verfahren ersetzen kann, bei dem man sich mit einer kleineren Anzahl Löslichkeitsbestimmungen begnügen kann.

In den Fällen, wo alle drei Methoden verwendet wurden, gaben sie genügend übereinstimmende Werte für die Aktivitätskoeffizienten.

Es wurde gefunden:

$$\log f = 0{\cdot}177\, c \text{ in } NaCl\text{-Lösung},$$
$$\log f = 0{\cdot}137\, c \text{ in } KCl\text{-Lösung},$$

wo f der Aktivitätskoeffizient des Benzoesäuremoleküls in einer c mol. Salzlösung ist.

Lund, Chemisches Institut der Universität, anorg. Abt.
Februar 1930.

Bücherschau.

Einführung in die theoretische Physik, mit besonderer Berücksichtigung ihrer modernen Probleme, von ARTHUR HAAS. Erster Band, mit 67 Figuren im Text. Fünfte und sechste, abermals völlig umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1930. Preis geh. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Wieder ist eine Auflage der HAASschen Einführung in die theoretische Physik anzuzeigen und gleichzeitig wärmstens zu begrüssen.

Der zur Besprechung vorliegende erste Band enthält die Grundlagen der klassischen Theorie, d. h. Mechanik (einschliesslich Vektoren, Tensoren, Schwingungs- und Potentialtheorie), die Theorie des elektromagnetischen Feldes und des Lichtes, die Thermodynamik und die für den physikalischen Chemiker besonders wichtige Anwendung der thermodynamischen Prinzipien, nicht aber die Atomistik.

Wenn auch im einzelnen sehr vielfache Änderungen vorgenommen worden sind, so ist dennoch der Charakter des Buches der gleiche geblieben, der Umfang aber um ein Viertel vergrössert. Als neues Kapitel fällt die Beugung des Lichtes auf.

Eine besondere Empfehlung bedarf die HAASsche Einführung in die theoretische Physik nicht mehr, die schnelle Folge der Auflagen beweist ja, dass ihre Vorzüge bekannt und geschätzt sind. Vielleicht kann für die Leser dieser Zeitschrift, die sich ja immer mehr mit theoretischer Physik beschäftigen müssen, noch besonders die klare einleuchtende Darstellung und die Selbständigkeit der einzelnen Kapitel betont werden, welche das Buch sowohl zum systematischen Selbststudium als auch zum Unterrichten über die theoretischen Methoden und Grundlagen einzelner Gebiete besonders geeignet machen.

Es sei noch auf den Anhang hingewiesen, welcher wie schon in den früheren Auflagen, eine kurze Zusammenfassung des Inhalts aller Paragraphen gibt. Gerade die Möglichkeit einer solchen Inhaltsangabe beweist den ausgezeichneten didaktischen Aufbau der ganzen Darstellung. *Walther Gerlach.*

Die Fermente und ihre Wirkungen, von C. OPPENHEIMER. Bd. IV. Georg Thieme, Leipzig.

Es wird wohl allgemein begrüsst werden, dass das ausführliche Handbuch der Fermente von OPPENHEIMER durch einen Schlussband über die Technologie der Fermente ergänzt wurde. Die Verwendung der Fermente zu industriellen Zwecken ist noch nie handbuchartig behandelt worden, obgleich gerade die zerstreute und nicht immer leicht zugängliche Literatur über das Gebiet erst recht eine zusammenfassende Darstellung wünschenswert erscheinen lässt. Den grössten Teil, die Hälfte des ganzen Werkes, nimmt die enzymatische Technologie der Gärungsindustrie ein, dann folgen die Abschnitte über Fermente in der Leder-, Leim-, Textil-, Nahrungsmittel-Industrie wie auch in der pharmazeutischen Industrie. Es ist fast überflüssig zu sagen, dass aus diesen, von den besten Kennern der betreffenden Gebiete herrührenden Darstellungen auch der Theoretiker mannigfache, wertvolle Anregungen schöpfen kann. *Rona.*

Handbuch der Mineralchemie, von C. Doelter und H. Leitmeier. Bd. IV, Lieferung 17 (Bogen 11 bis 20). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. M. 8.—.

Besonders hervorzuheben sind in dieser neuesten Lieferung des Werkes die Kapitel über die Halogenide des Bleies, des Calciums (vor allem Fluorit) und des Aluminiums (mit der Kryolithgruppe). Wiederum ist ein reiches physikalisch-chemisches Datenmaterial gegeben, besonders bezüglich der Zustandsdiagramme der Schmelz- und Kristallisationsgleichgewichte. Es sei auch hingewiesen auf die gut gelungenen Abschnitte über die physikalischen Eigenschaften des Flussspats, wo besonders die neueren Ergebnisse der Studien Pribrams und seiner Mitarbeiter über das radioaktive Verhalten und das Färbungsphänomen der verschiedenen Fluorite ausführlich berichtet sind, ferner über die Luminescenzerscheinungen usw. Besonderen Wert legt die Darstellung noch auf die typischen Paragenesen in ausgewählten Lagerstätten. Von erheblichem Interesse ist auch die Schilderung des Vorkommens des Kryoliths im Verband mit den eigenartigen ihn begleitenden Mineralien seltener Typen wie Kryolithionit, Pachnolith und andere. Wiederum möchte Referent die ausserordentliche Breite der Darstellung charakterisieren, welche diesem Handbuch in den letzten Lieferungen vorherrschend eigen ist, bedauerlich sind auch die zahlreichen Ungenauigkeiten im Text. *W. Eitel.*

Bandenspektren auf experimenteller Grundlage, von R. Ruedy. Sammlung Vieweg, Heft 101/102. 122 Seiten. Braunschweig 1930. Preis geh. M. 9.60.

Das vorliegende Büchlein ist in vier Abschnitte gegliedert. Der Abschnitt 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen möglichen Energiezustände eines Moleküls. Abschnitt 2 führt die Analyse der einzelnen Banden (Austausch von Rotationsenergie) an zahlreichen, ausführlich wiedergegebenen experimentellem Material durch. Abschnitt 3 behandelt den Austausch von Schwingungsenergie. Abschnitt 4 schliesslich ist der Darstellung des Gesamtbandensystems eines Moleküls und der mit Dissoziation und Molekülbildung zusammenhängenden Fragen gewidmet.

Die Untersuchung und Kenntnis der Molekülspektra ist besonders auch für den physikalischen Chemiker wegen ihrer Beziehung zum Molekülbau und zur chemischen Bindung in den letzten Jahren von immer grösserem Interesse geworden. Eine Einführung in dieses Gebiet auf experimenteller Grundlage in deutscher Sprache entspricht daher einem wirklichen Bedürfnis. Es existieren zwar über den Gegenstand sehr gute Artikel in den Handbüchern. Diese sind aber meist sehr knapp und bringen nur die schliesslichen Resultate. Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Darstellung auch gezeigt, wie man zu den Resultaten kommt, es werden zahlreiche Banden an Hand der Wiedergabe der gemessenen Linien in ihrem Aufbau im einzelnen besprochen.

So findet gerade derjenige, der von aussen kommend, sich in das Gebiet der Bandenspektra einarbeiten will, eine sehr schöne erste Anleitung für die eigene Arbeit. Die Brauchbarkeit des Buches in dieser Hinsicht wird noch sehr wirksam unterstützt durch instruktive graphische Darstellungen, die es gestatten, die wichtigsten Eigenschaften gewisser Moleküle schnell zu übersehen.

Gerade wegen dieser besonders für den Anfänger unleugbaren Vorteile des in mancher Hinsicht empfehlenswerten Büchleins dürfen aber auch einige Mängel nicht verschwiegen werden, die beim Gebrauch Vorsicht gebieten und ihn erschweren.

So benutzt der Verfasser eine von der üblichen etwas abweichende Ausdrucksweise, die das Einlesen erschwert. Damit mag es auch zusammenhängen, dass an einzelnen Stellen die Darstellung theoretischer Zusammenhänge unverständlich wird. Weiterhin ist bedauerlich, dass die auf S. 16 zwar angegebene neue Termbezeichnung nicht konsequent durchgeführt wird. Schliesslich sind dem Referenten auch einige sachliche Unrichtigkeiten aufgefallen. So wird z. B. auf S. 39 von Bandenspektren der Halogenwasserstoffe im Ultraviolett gesprochen; derartige Spektra sind aber nicht bekannt, vielmehr besitzen die Halogenwasserstoffe dort nur kontinuierliche Spektra.

Es ist zu wünschen, dass die erwähnten Missstände in einer späteren Auflage ihre Berichtigung finden und dadurch das in der Anlage so sehr geglückte Büchlein in seinem vollen Wert nutzbar wird. *W. Steiner.*

Chemische Technologie für Maschineningenieure und verwandte Berufe von Prof. Dr. Franz Hemmelmayr. VII + 129 Seiten mit 39 Figuren. Preis geh. M. 7.—, geb. M. 8.50.

Chemische Technologie für Bauingenieure und verwandte Berufe von Prof. Dr. Franz Hemmelmayr. VI + 123 Seiten mit 27 Figuren. Preis geh. M. 7.—, geb. M. 8.50. Bd. XVII und XVIII von Enkes Bibliothek für Chemie und Technik, Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.

Der Inhalt beider Bücher ergänzt sich, nur zum kleineren Teil überschneidet er sich. Die Bücher geben nur eine allgemeine, elementare Einführung in die folgenden Abschnitte: Wärmeerzeugung und Brennstoffe, Schmiermittel, Kesselspeisewasser; Trinkwasser, Industriewasser, Abwässer, Beleuchtung, Sprengstoffe (30 Seiten), Baustoffe. Das Fehlende wird der Ingenieur schmerzlich vermissen, so z. B. Metalle, Legierungen, Steinzeug, Glas, Anstrichstoffe, Kitte, Papier, Gummi und vieles andere mehr.

Ein Eingehen auf den Inhalt der Bücher hat für die Leser dieser Zeitschrift kein Interesse. *D'Ans.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.